



Croissance, structure atomique et propriétés électroniques de couches minces de Bismuth sur InAs(100) et sur InAs(111)

Uros Djukic

► To cite this version:

Uros Djukic. Croissance, structure atomique et propriétés électroniques de couches minces de Bismuth sur InAs(100) et sur InAs(111). Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Cergy Pontoise, 2015. Français. NNT : 2015CERG0760 . tel-01311086

HAL Id: tel-01311086

<https://theses.hal.science/tel-01311086>

Submitted on 3 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR EN SCIENCES

(Spécialité : Physique des Matériaux)

présentée par :

UROS DJUKIC

**Croissance, structures atomiques et propriétés
électroniques de couches minces de bismuth sur
InAs(100) et sur InAs(111)**

Soutenue le 11 Décembre 2015

devant la commission d'examen :

M. Jean-Michel MARIOT

Mme Irene Paola De PADOVA

Mme Christine BOEGLIN

M. Olivier HECKMANN

Mme Christine RICHTER

M. Karol HRICOVINI

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

" Un expert est une personne qui a commis toutes les erreurs qui peuvent être commises, dans un domaine bien précis."

Niels Bohr

" Savoir écouter, c'est posséder, outre le sien, le cerveau des autres. "

Léonard de Vinci

" L'objet de la recherche n'est plus la nature en soi, mais la nature livrée à l'interrogation humaine, est dans cette mesure l'homme ne rencontre ici que lui-même."

Werner Heisenberg

"La nature utilise uniquement les plus long fils pour tisser son motif, donc chaque petites pièces de son tissu révèle l'organisation entière de sa tapisserie."

Richard P. Feynman

" Comme l'éclair éclaire l'horizon au voyageur dans une nuit obscure, il existe un éclair analogue dans le cerveau d'un être de génie qui lui révèle de nouveaux horizons en science."

Milutin Milankovic

*Cette mer déchaînée et nonchalante abattait ses vagues vivaces
Sur mon radeau de jeune thésard pensant être sagace*

*À la quête de nouveaux horizons, recherchant une île pour y bâtir mon refuge
Mon cerveau agissant comme une vipère, je zigzaguais au gré des vagues que fus je ?*

*Pour simple repère, j'avais les étoiles en guise de coordonnées
Au loin des phares surgirent, n'y croyant mes yeux !? comme un nouveau-né*

*La source lumineuse était un paquebot majestueux digne d'un "Queen Mary 2", je ne pouvais nier!
Je mis aussitôt le cap, en me débattant de toutes mes forces afin d'amarrer auprès de ce dernier*

*En ayant le pressentiment que mon destin de simple navigateur prendrait une tout autre tournure
À bord du LPMS, l'équipage était dirigé par trois capitaines ornés de leur parure.*

*Par chance, ils acceptèrent ma présence en tant que matelot pour poursuivre le voyage
Après la tempête, le calme revint, place au ciel bleu, où je devins à nouveau sage.*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux et des Surfaces de l'Université de Cergy-Pontoise. Je remercie Karol HRICOVINI, pour sa mansuétude, pour sa patience démesurée, pour sa qualité humaine et scientifique, pour son hospitalité, et surtout pour avoir été un guide dans ma petite existence en tant que doctorant en quête de lumière, pas seulement issue d'un synchrotron, j'entends bien, mais de manière générale pour l'apport d'une vision à 180°. Merci encore pour ces multiples discussions et pour toutes les opportunités permises. Merci d'avoir été mon directeur de thèse.

J'exprime ici aussi ma profonde gratitude à Christine RICHTER et à Olivier HECKMANN pour vos discussions, aussi bien sur la physique fondamentale que sur la vie quotidienne. De même, je vous suis reconnaissant de m'avoir donné goût de "manipuler" aussi bien au LPMS que sur les lignes de lumière à l'étranger. Vos qualités humaines et scientifiques inestimables m'ont été précieuses. Il n'y a pas de mot pour exprimer ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans votre équipe, d'avoir partagé votre enthousiasme scientifique, et surtout pour la confiance que vous m'avez témoignée durant ces années inoubliables. Merci encore !

Eric SOMSON, je te remercie pour tes diverses et fructueuses discussions sur le sens de la vie, pour ton humour, et pour ton soutien. Merci du fond du cœur.

Je remercie profondément Monsieur Jean-Michel MARIOT qui m'a fait l'honneur de présider le jury. J'exprime toute ma reconnaissance à Madame Irene Paola De PADOVA et à Madame Christine BOEGLIN qui ont bien voulu être les rapporteurs de mon travail. Je leur sais gré de l'intérêt qu'elles ont porté à mon manuscrit et de leurs remarques.

Merci du fond du cœur à Robert ANDOK, pour m'avoir fait embarquer sur ce projet bilatéral. Ce fut un honneur d'avoir fait ta connaissance et d'avoir pu travailler avec toi et avec tes collègues slovaques. Je garderai en mémoire des souvenirs ineffaçables de cette aventure. Tout le meilleur possible pour la suite et à bientôt l'ami! Ďakujem!!

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'équipe de la ligne de lumière I-3 du centre de rayonnement synchrotron MAX-lab : Mats LEANDERSSON, Janusz SADOWSKI, Balasubramanian THIAGARAJAN, et Johan ADELL, pour votre accueil lors des mesures de photoémission résolue en angle et en aparté pour votre fameuse "bière" made by Mats ! Tack så mycket.

Aux personnes du CEA Saclay, notamment le groupe LENSIS, Jiale WANG, Julien RAULT, Bruno DELOMEZ, Nick BARRETT, pour m'avoir accueilli dans un monde digne de la "science-fiction" qui m'était resté jusqu'à lors totalement inconnu. Ainsi qu'à tous les autres membres d'IRAMIS avec qui j'ai pu parler de sujet divers. Profonds remerciements.

À mes confrères de la physique et sincères amis, Waly NDIAYE (mon frère Sénégalais), Moses KING, José Antonio MORAN MEZA (mon frère du Pérou), Laurent NICOLAÏ, Madhi GAFOOR pour nos discussions.

À toute l'équipe du LAMap, Saoud BAOUCHE, Audrey MOUDENS, Henda CHAABOUNI, Marco, et François DULIEU pour les pauses cafés, avec le "meilleur café de la fac".

Je tiens à remercier chaleureusement la sphère en-dehors du cadre de la Physique et qui ont contribué d'une façon indirecte à l'avancée de ce travail. Par avance, veuillez me pardonner si j'ai oublié quelqu'un, dans tous les cas vous êtes dans mes pensées. Arthur MOFAKHAMI, Cyril MARTINI, Ratana POK, Eric LANGROGNET, Ekaterina SHILOVA, Vincent HUC, Marine STOLL, Raphaëlle JARRIGE, ainsi au groupe de Centraliens Olivier, Timothée, Clément, Benjamin... bonne continuation à vous !

À mes amis proches, Zoki Velika Plana, Zarko, Vedrana, moja seka Vesna, Koko , Daniel, Aleks, moj kum Milos, Oggy Lakic (mali buraz), i cela ekipa itkd... Grand Merci à vous !

Je dédie donc cette thèse à ma tendre Sonja et à mes si chers parents Boban et Gordana, sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

" Hvala vam do neba za vašu podršku i ljubav prema meni, nije lako biti čovek ! Sve najlepše vam želim od srca iskreno, volim vas... "

Résumé

L'émergence d'une nouvelle classe de matériaux, les isolants topologiques, a stimulé une vaste activité de recherche. Le bismuth, un élément du groupe V du tableau périodique, est un des ingrédients clé d'une famille d'isolants topologiques. Pour des applications dans la technologie des composants électroniques, il est essentiel de maîtriser la préparation des matériaux en couches minces. Dans ce travail, nous avons étudié la croissance et la structure électronique du bismuth sur les surfaces (100) et (111) d'un semi-conducteur III-V, InAs.

Le dépôt de bismuth sur la surface InAs(100) résulte en une auto-organisation du Bi qui forme des lignes de taille atomique. On montre que le bismuth interagit très faiblement avec la surface car la structure d'origine de la surface propre InAs(100) reste intacte. L'étude par photoémission de la bande de valence montre la présence d'états résonants fortement dépendants de l'énergie de photons et de la polarisation de la lumière, en cohérence avec la structure quasi unidimensionnelle de la surface.

La spécificité de la surface InAs(111) réside dans ses deux terminaisons différentes: soit In (face A) ; soit As (face B). Les deux faces présentent des reconstructions différentes. Par photoémission des niveaux de cœur nous avons montré une différence de réactivité chimique entre les faces A et B. La croissance de Bi sur la face A produit un monocristal de haute qualité pour les films à partir de 10 monocouches. Par contre, lors du dépôt des premières couches, la face B montre une croissance en îlots, un bon monocristal n'étant obtenu seulement que pour des films ayant une épaisseur d'au moins 50 monocouches.

Pour la même face, A ou B, nous avons observé des différences de croissance plus subtiles entre les surfaces préparées soit par des cycles de bombardement ionique et suivis de recuits, soit par épitaxie par jets moléculaires.

La photoémission résolue en angle a permis de caractériser la dispersion des bandes dans les films de bismuth. Cette dispersion est tout à fait comparable à celle du cristal massif. Dans une dernière étape, la structure électronique d'un monocristal de Sb déposé sur le film de Bi a aussi été étudiée.

Les surfaces propres de InAs(111)A et InAs(111)B présentent une courbure de bande qui résulte en la formation d'une couche d'accumulation d'électrons. En déposant Bi sur ces surfaces, la couche d'accumulation est préservée, et même amplifiée, car Bi agit comme un donneur dans InAs.

La couche d'accumulation se traduit par un confinement quantique des électrons, comme le montre la photoémission résolue en angle.

Mots clés :

Structure électronique de surface, ARPES, courbure de bande, gaz-2D, bismuth, antimoine, InAs(111)A, InAs(111)B, puits quantique, surface de Fermi, couches minces.

Abstract

A new class of materials, the topological insulators, has opened a wide field of research. Bismuth, an element of group V of periodic table, is one of the key ingredients of this topological insulator family. With the aim of improving technological applications, especially the electronic devices, it is of most importance to control the preparation of these materials as thin films. In this work, we have studied the growth and the electronic structure of bismuth on the (100) and (111) surfaces of a III-V semiconductor, InAs.

Bi deposition on InAs(100) surface result in a Bi self-assembly which forms lines at the atomic scale. We show that Bi interacts very weakly with the surface because the terminating surface structure of clean InAs(100) remains unharmed. The study of the valence band sheds light on the existence of resonant states strongly dependent on the photon energy and on the light polarization, in consistency with the quasi one-dimensional surface structure.

The InAs(111) surface specific feature is that it has two different surface terminations: In termination (face A) and As termination (face B). Both faces show a specific reconstruction. By the core-level photoemission we have identified a chemical reactivity difference between A and B faces. Bi growth on A-face tends to lead to a high quality monocrystal for films with a thickness of 10 monolayers. On the contrary, during the deposition of the first layers, the B-face shows an island growth ; a good monocrystal is obtained only for films with at least 50 monolayers.

For the same face, A or B, we have seen some more subtle growth differences between prepared surfaces either by ionic bombardment and annealing or by molecular beam epitaxy.

Angle-resolved photoemission allowed identifying the band dispersion in the Bi films. The dispersion is very similar to that of a bulk Bi crystal. In a final step the electronic structure of a Sb monocrystal deposited onto the Bi film has been studied.

Clean InAs(111)A and InAs(111)B surfaces show a band bending which results in the formation of an electron accumulation layer. Upon deposition of Bi onto these surfaces, the accumulation layer is preserved, and even reinforced, Bi acting as a donor in InAs. The accumulation layer is characterized by an electron quantum confinement, as shown by angle-resolved photoemission.

Keywords:

Surface electronic structure, ARPES, semimetal, band bending effects, 2DEG, bismuth, antimony, InAs(111)A, InAs(111)B, quantum wells, Fermi surface, thin films.

ACRONYMES

BIR : Bombardement Ionique et Recuit

BV : Bande de Valence

BC : Bande de Conduction

CBM: Minimum de la Bande de Conduction

EJM : Epitaxie par Jets Moléculaires

gaz-2D: gaz d'électrons bidimensionnel

IT: Isolant Topologique

MC : Monocouche

SO: Spin-orbite

SZB: Zone de Brillouin de Surface

ZB: Zone de Brillouin

ZDC : Zone d'espace de charge

Table des matières

Préambule et motivation	p.1
--------------------------------------	-----

Chapitre I - Etat de l'art

Partie 1 : Structure atomique et électronique du bismuth et de InAs

1.1. Bi cristal.....	p.2
1.1.1. Structure cristalline et propriétés	
1.1.2. Structure électronique	
1.2. Les surfaces de bismuth.....	p.4
1.2.1. Bi(111)	
1.2.1.1. Structure atomique	
1.2.1.2. Structure électronique	
1.2.2. Bi(100)	
1.2.2.1. Structure atomique	
1.2.2.2. Structure électronique	
1.3. Surface de InAs.....	p.7
1.3.1. Surface InAs(100)	
1.3.2. InAs(111)-B	
1.3.3. InAs(111)-A (2x2)	

Partie 2 : Couche mince Bi/InAs et gaz-2D

1.4. Bi/InAs(111).....	p.10
1.4.1. Structure atomique	
1.4.2. Structure électronique	
1.5. Bi/InAs(100).....	p.12
1.5.1. Structure atomique	
1.5.2. Structure électronique	
1.6. Gaz d'électrons bidimensionnel.....	p.14
1.6.1. Les états de surface et le niveau de neutralité de charge	
1.6.2. Création du Gaz-2D d'électron en surface	

Chapitre II - Techniques Expérimentales

1. Photoémission.....	p.16
1.1. Introduction historique	
1.2. Libre parcours moyen des électrons	
1.3. Modèle à trois étapes	
1.3.1. Photo-excitation de l'électron dans le solide	
1.3.2. Propagation du photoélectron vers la surface	
1.3.3. Traversée de la barrière de potentiel de surface et déplacement de l'électron dans le vide	
1.4. Analyseur d'énergie d'électron	
2. Diffraction d'électrons.....	p.22
2.1. Diffraction d'électrons lents (DEL)	
2.1.1. Principe	
2.1.2. Instrumentation	

2.1.3. Interprétation physique	
2.2. Diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante (RHEED)	
2.2.1. Principe	
2.2.2. Analyse de diagramme	
3. Spectroscopie Auger (AES).....	p.26
3.1. Introduction	
3.2. Principe	
3.3. Traitement du signal lors de l'analyse AES	
3.4. Intensité du signal Auger	

Chapitre III - Bi/InAs(100)

3.1. Elaboration et caractérisation des échantillons.....	p.30
3.1.1. Surface de InAs	
3.1.2. Dépôt de Bi	
3.2. Spectroscopie des niveaux de cœur.....	p.33
3.2.1. Introduction	
3.2.2. Simulation des spectres : approche mathématique	
3.2.3. Simulation des niveaux de cœur mesurés	
3.2.3.1. Surface de InAs(100) (4x2)	
3.2.3.2. Surface de Bi/InAs(100)	
3.3. Spectroscopie des bandes de valence Bi / InAs(100)	p.41
3.3.1 Règles de sélection et configuration de l'expérience	
3.3.2. Surface propre InAs(100)(4x2) / c(8x2)	
3.3.3 Bi / InAs(100)	
3.3.3.1 Etat résonant	
3.3.3.2 Couche d'accumulation	
3.3.3.3 Etats électroniques de Bi	

Chapitre IV - Bi/InAs(111)

4.1. Elaboration et caractérisation des échantillons	p.60
4.1.1. Surface propre	
4.1.2. Dépôt de Bi	
4.2. Simulation des niveaux de cœur.....	p.62
4.2.1. InAs(111)A (2x2) et InAs(111)B (1x1) par BIR	
4.2.2. Interfaces Bi/InAs(111)	
4.2.2.1. Surface A préparée par BIR	
4.2.2.2. Surface B préparée par BIR	
4.2.2.3. Echantillons préparés par EJM	
4.3. Spectroscopie des bandes de valence Bi/InAs(111) A et B.....	p.74
4.3.1. Surface propre	
4.3.2. Formation du monocristal de Bi	
4.3.2.1. Dispersion au voisinage de Γ et M	
4.3.2.2. Surface de Fermi au voisinage de Γ	
4.3.3. Formation d'un monocristal de Sb sur le film Bi/InAs(111)-A	
4.3.4. La couche d'accumulation aux surfaces Bi/InAs(111)A et B (2x2)	

Conclusion Générale.....	p.86
---------------------------------	-------------

Bibliographie.....	p.87
---------------------------	-------------

Préambule et motivation

Dans ce travail, nous avons étudié des couches minces de bismuth déposées sur un substrat semi-conducteur, l'arséniure d'indium (InAs). Ces études s'insèrent dans le contexte de la découverte récente d'une nouvelle classe de matériaux conducteurs, les « isolants topologiques ». Ces derniers n'ont pas seulement un intérêt fondamental : ces matériaux, capables de transporter un courant de spin sans l'application d'un champ magnétique ou électrique externe, devraient pouvoir être intégrés bientôt dans des composants de la spintronique et, à plus long terme, dans des ordinateurs quantiques. Pour les applications technologiques, il est essentiel de maîtriser la croissance de ces matériaux et de comprendre le comportement de leurs électrons de conduction.

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation des semi-conducteurs et repose essentiellement sur une propriété de l'électron, sa charge. Toutefois, au-delà de sa charge, chaque électron possède un moment cinétique, le spin. Cette caractéristique, qui est totalement ignorée dans la microélectronique classique, donne lieu à des phénomènes physiques qui offrent des perspectives intéressantes dans la réalisation d'une nouvelle classe de composants beaucoup plus performants, que cela soit au niveau de la fonction, de la rapidité et de la consommation d'énergie. C'est en ce sens que la « spintronique » suscite un grand intérêt dans la communauté scientifique, comme évolution de l'électronique traditionnelle.

Depuis une dizaine d'années, une nouvelle classe de matériaux, les isolants topologiques (IT), suscite un grand intérêt. Historiquement, la première manifestation d'un comportement d'IT peut être attribuée à l'effet Hall quantique entier qui montre une conductivité de Hall quantifiée sous un champ magnétique perpendiculaire [Klitzing80]. Ultérieurement, Haldane réalisa que l'effet Hall quantique peut aussi être observé dans des systèmes sans application d'un champ magnétique extérieur [Haldane88].

Un IT est un matériau ayant une structure de bandes de type isolant mais qui possède des états de surface métalliques. Ces matériaux sont donc isolants en volume et conducteurs en surface [Hasan10, Qi11]. Cela se traduit par l'apparition dans la structure électronique de nouveaux états métalliques dans le gap. La dispersion des électrons au voisinage d'un point de haute symétrie est linéaire et les bandes se croisent en un point de Dirac. Ces états électroniques sont insensibles au désordre parce qu'ils n'ont pas d'états disponibles pour la rétrodiffusion. Ils ont été initialement prédits dans le graphène [Kane05a, Bernevig06a, Bernevig06b].

Le premier IT 3D à être mesuré par photoémission résolue en angle (ARPES, pour Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) a été l'alliage $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [Hsieh08]. En 2009, d'autres ITs, tel que Bi_2Se_3 , avec de nombreuses propriétés attrayantes, étaient identifiés expérimentalement et théoriquement [Xia09, Bianchi10, Zhang10].

Bien que les surfaces des ITs soient prometteuses pour l'application de la spintronique, les couches minces sont beaucoup plus pertinentes. Un gros effort a été porté sur la réduction considérable de l'épaisseur des ITs connus.

Les travaux récents se sont concentrés sur les couches minces des composés parents d'ITs, tel que Sb et Bi. Dans la littérature, les films de ces matériaux sont préparés sur un substrat Si(111).

La motivation de cette thèse est de préparer des couches minces de Bi sur un substrat alternatif, InAs.

conductivités électriques et thermiques du bismuth massif sont faibles par rapport à celles des métaux. L'ordre de grandeur de la résistivité électrique est d'environ 110 et 135 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 300K le long de l'axe normale et parallèle à l'axe trigonal (C_3) respectivement. A température ambiante la conductivité thermique est de 10 et 6 W/mK suivant l'axe parallèle et perpendiculaire à C_3 [Gallo62]. Les vecteurs fondamentaux sont illustrés sur la Fig. 1a en trait vert, ainsi la structure du cristal est entièrement décrite par a_{rh} , d_1/d_2 , α . Pour Bi massif, ces valeurs sont : $a_{rh} = 4,7236 \text{ \AA}$, $d_1/d_2 = 0,88$ et $\alpha = 57,35^\circ$ à 4,2K [Cucka62, Liu95].

Rhomboédrique	Hexagonal
(100)	(1 $\bar{1}$ 01)
(111)	(0001)

Table I : notations équivalentes entre réseau rhomboédrique et hexagonal

1.1.2. Structure électronique

Il est intéressant de comparer la structure électronique du rhomboèdre Bi à celle de la structure cubique très similaire. Dans le cas cubique, les deux atomes dans la maille rhomboédrique deviennent comparables et la maille contient un seul atome ayant un nombre impair d'électrons (5). On prédit donc que la structure cubique a une bande de valence partiellement remplie et est métallique. Quant à la maille rhomboédrique, le nombre d'électrons de valence est de 10. Cela peut donner lieu à un comportement d'isolant ; pourtant une bande empiète sur le niveau de Fermi, ce qui présage un caractère semi-métallique. Bien que la différence entre ces deux structures soit minime, on peut s'attendre à obtenir une influence majeure sur la structure électronique par un simple changement de la structure en surface.

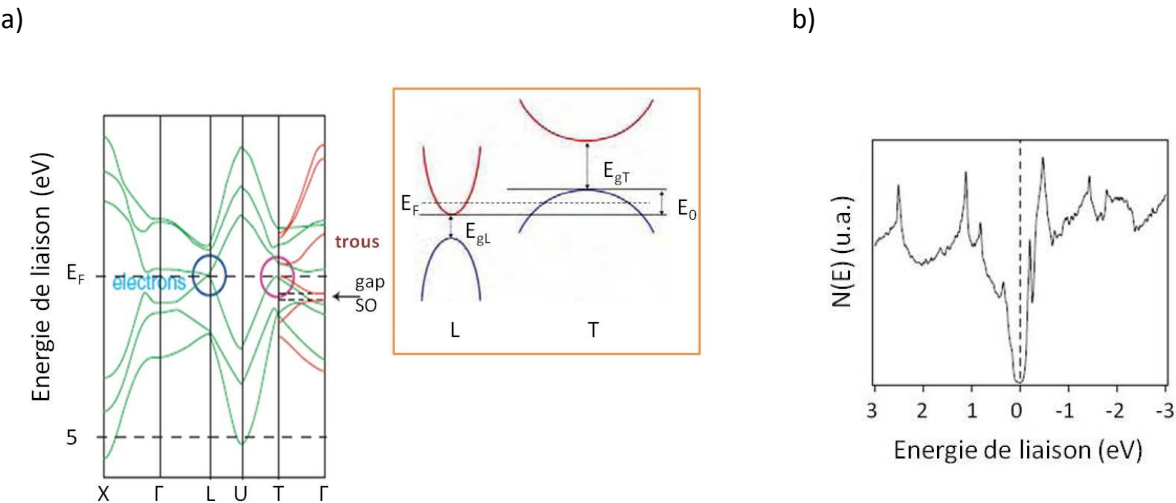


Figure I-2 : (a) Structure de bandes de Bi à partir des calculs de liaisons fortes de Liu et Allan ([Liu95] (en vert); calculs premiers-principes par Gonze *et al.* [Gonze90] (en rouge). L'encadré schématise le comportement semi-métallique du Bi au point L et T. (b) Densité d'états près du niveau de Fermi calculée [Liu95].

D'après la Fig. I-2a, on remarque le caractère semi-métallique du bismuth : la structure de bandes est composée de deux bandes pleines s et de trois bandes p remplies séparées par un gap de plusieurs eV. Ces cinq bandes peuvent contenir dix électrons de valence par maille primitive, cinq de

chaque atome Bi [$6s^2 6p^3$]. Près des points T et L, les bandes p traversent le niveau de Fermi, créant ainsi des poches de trous au point T et des poches d'électrons au point L (Figs. I-2a, 1b). Ces poches sont très peu profondes : 27,2 meV pour les électrons et 10,0 meV pour les trous, à basse température [Hofmann06].

D'après les calculs, la densité d'états de volume au niveau de Fermi (E_F) est considérablement réduite (Fig. I-2b) par rapport à celle en-dehors de E_F . La densité de porteurs est faible, de l'ordre de $3.10^{17}/\text{cm}^3$; la masse effective de porteurs est 0,03 m_e pour les électrons le long de l'axe C_3 [Liu95]. Les valeurs de gap aux points L et T sont confirmées par l'expérience. Au point L, le gap est estimé à $E_{gl} \sim 15$ meV à 0K et à 36 meV à 300 K [Black03]. La valeur du gap en T est plus controversée ; elle oscille entre 40 et 400 meV, à température ambiante [Bate67, Isaacson69, Omaggio93, Hirahara07a]. Une partie de ce désaccord peut provenir de l'effet du couplage spin-orbite (SO) [Moore49, Gonze90].

1.2. Les surfaces de bismuth

Bi(111) et Bi(100) ont des états de surface métalliques avec une surface de Fermi plus large et généralement une vitesse de Fermi plus petite que les états de volume, ce qui revient à dire que la densité de charge est plus localisée suivant ces plans. La structure électronique de ces surfaces peut être comprise seulement en incluant le couplage SO.

1.2.1. Bi(111)

1.2.1.1. Structure atomique

Bi(111) est le plan de clivage naturel et donc est le plan préférentiel pour la croissance en épitaxie, même si il existe des exceptions concernant les couches très minces [Nagao04]. Cette préférence de direction s'explique par la structure en bicouches, parallèles au plan (111). Le cristal est composé de paires de couches proches à trois liaisons covalentes par intra-bicouche par maille (Fig. I-3b). Ces bicouches sont faiblement liées par des liaisons de Van der Waals, comme dans le graphite. En créant la surface, le seul degré de liberté de la structure est la relaxation des distances des intercouches [Mönig05], ce qui donne des clichés DEL (1x1).

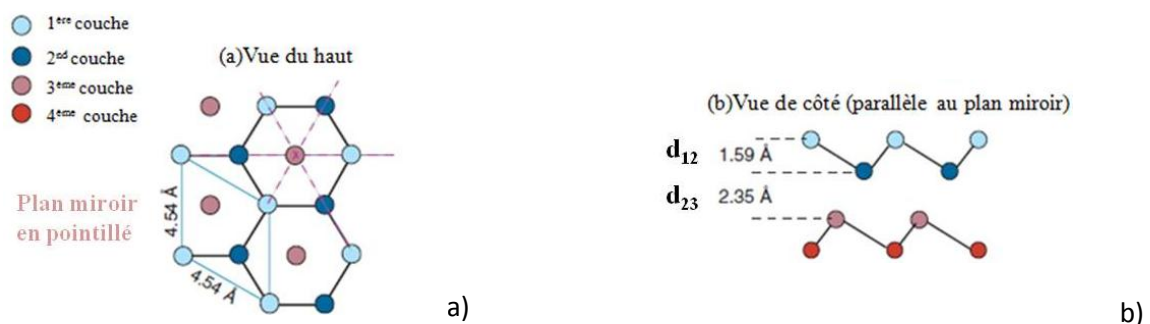


Figure I-3 : Structure de Bi(111). Les traits noirs indiquent les liaisons covalentes. (a) Vue de haut des premières couches atomiques. Chaque couche atomique est composée d'un réseau trigonal bidimensionnel. Les plans miroir de la structure sont représentés par des lignes en pointillés. (b) Vue de côté des quatre premières couches le long d'un plan miroir [Mönig05].

La bicouche est conservée sur la surface, comme le confirment des mesures de photoémission [Ast03a]. Sur la surface, la relaxation est proportionnelle à la température et à des températures plus élevées, la relaxation s'atténue [Ramanathan55, Hofmann06, Wells06]. Les calculs sont d'une grande

importance afin de montrer que suivant le plan (111) la structure est préservée et est similaire à la structure de volume tronquée.

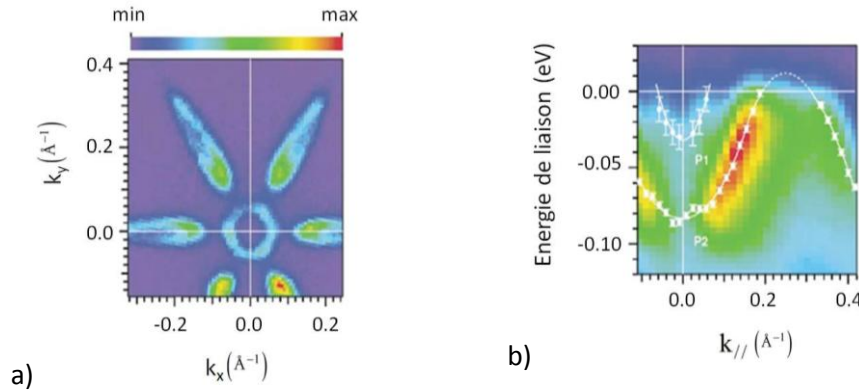


Figure I-4 : (a) Surface de Fermi de Bi(111). k_x et k_y sont les composantes parallèles des vecteurs d'onde respectivement suivant les directions $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} et $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} . (b) Structure de bandes le long de la direction $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} [Ast01].

1.2.1.2. Structure électronique

Malgré la faible interaction entre les bicouches, la structure de bandes a un aspect tridimensionnel [Liu95]. La première bicouche semble être moins liée au substrat en raison de la perte de symétrie de translation le long de la normale à la surface. Patthey a été un des premiers à observer des états de surface par des mesures de photoémission sur Bi(111) [Patthey94]; ces travaux ont été inspirés par les expériences pionnières de Jezequel [Jezequel86]. Plus récemment, il a été prouvé que la surface de Fermi contient une poche d'électrons hexagonale centrée au point $\bar{\Gamma}$ de la zone de Brillouin de surface (SZB) entourée par des poches de trous dans la direction $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} formant une sorte d'étoile (Fig. I-4a) [Hengsberger00, Ast02, Ast04].

En regardant de plus près la dispersion des états de surface (Fig. I-4b) on peut distinguer une poche d'électrons et une poche de trous [Ast01].

L'accord du calcul avec les données expérimentales autour du point $\bar{\Gamma}$ peut être jugé satisfaisant (fig.5b) si l'on inclut l'interaction spin-orbite (SO) (bandes en rouge sur la Fig. I-5a).

1.2.2. Bi(100)

1.2.2.1. Structure atomique

La structure est composée de couches quasi-hexagonales. Dans chaque couche, un atome a deux voisins équidistants comme pour la surface Bi(111) ($4,54\text{\AA}$) et quatre premiers voisins à une distance légèrement plus grande ($4,72\text{\AA}$). La liaison entre premiers voisins est indiquée dans les Figs. 6a et b. La vue de côté (Fig. I-6b) montre qu'il y a deux espacements différents d'intercouche possibles. L'empilement de la structure ressemble à la séquence ABCABC... des couches quasi-hexagonales ; néanmoins la 4^{ème} couche d'atomes est presque alignée, du moins il y a un léger décalage de $0,57\text{\AA}$ entre la 1^{ère} et cette 4^{ème} couche [Hofmann05].

Par rapport à Bi(111), la symétrie de surface est très basse. Seul le plan miroir fait office d'élément de symétrie. Il existe des différences importantes entre les surfaces Bi(111) et Bi(100) pour former le cristal Bi(111) : il n'est pas nécessaire de rompre les liaisons covalentes des atomes premiers voisins, contrairement à la surface Bi(100) où une liaison par maille doit être cassée. Par ailleurs, Bi(111) possède une symétrie plus élevée à cause de son axe trigonal et de ces trois plans miroirs (Fig. I-1b). La projection de la surface (100) de Bi à partir du volume de la zone de Brillouin (ZB) est représentée

dans la Fig. I-6c. La ZB de volume pour cette projection (100) est tournée de telle manière que la direction Γ -L en volume corresponde au point $\bar{\Gamma}$ de la SZB. D'ailleurs, la différence avec la projection de la surface (111) (Fig. I-1b) est qu'au point $\bar{\Gamma}$ se trouve une poche d'électrons et non une poche de trous (Fig. I-6b).

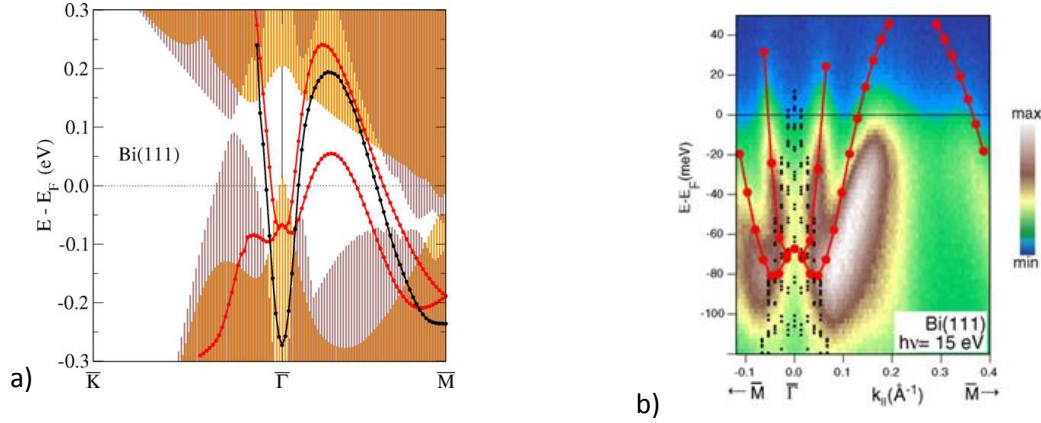


Figure I-5 : (a) Etats de surface de Bi(111) calculés sans (en noir) et avec (en rouge) l'interaction spin-orbite. Les régions hachurées sont des projections des bandes de volume sans (violet) et avec (jaune) le couplage spin-orbite [Koroteev04]. (b) Structure électronique calculée et mesurée au voisinage de deux points de haute symétrie sur la surface de Bi(111). Les points en noir représentent la projection de la structure de bandes de volume [Liu95]. En rouge sont les d'états de surface calculés [Koroteev04].

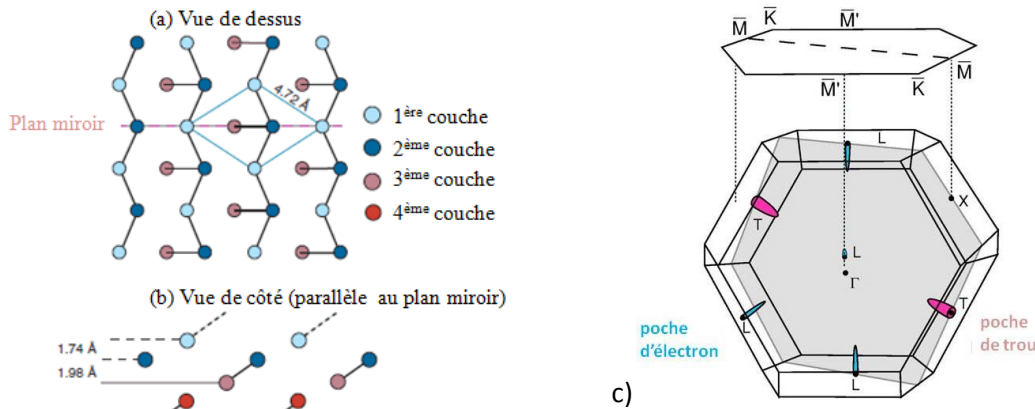


Figure I-6 : Structure de Bi(100). Les traits noirs indiquent les liaisons covalentes entre les atomes à l'intérieur des bicouches. (a) Vue de dessus des quatre premières couches atomiques. Le seul plan miroir de la structure est montré en ligne pointillée. (b) Vue de côté des quatre premières couches parallèles au plan miroir. Les lignes en pointillés représentent les liaisons pendantes [Sun10]. (c) Zone de Brillouin de Bi et la projection de la surface (100). Le plan gris représente le plan miroir [Hofmann05].

1.2.2.2. Structure électronique

La surface Bi(100) n'a pas suscité un engouement aussi fort que la surface Bi(111). Par contre, il y a beaucoup d'études sur les dépôts de Bi sur la surface InAs(100) [Laukkanen05a, Ahola-Tuomi08, Szamota-Leandersson09, Ahola-Tuomi11].

La surface de Fermi montre des similitudes avec la surface de Fermi Bi(111) [Hofmann06]. La grande différence est dans le comportement des états de surface. Tandis que ces états sont localisés en surface de Bi(111), ceux de la surface Bi(100) pénètrent profondément dans le volume.

1.3. Surface de InAs

InAs a une structure zinc blende et fait partie de la famille des semi-conducteurs III-V. La zone de Brillouin et la structure de bandes de InAs sont montrées sur la Fig. I-7.

Les surfaces contiennent une couche d'accumulation d'électrons due à la courbure des bandes. La première observation de cette couche a été faite par Tsui [Tsui70, Tsui73].

La particularité de la face (111) est qu'elle présente deux terminaisons différentes. Une face est terminée par des atomes d'indium (face A) et l'autre par les atomes d'arsenic (face B).

L'InAs(111)-A a une reconstruction (2x2) expliquée par le modèle de lacunes d'indium. InAs(111)B ne montre pas de reconstruction.

Les surfaces InAs(100) et (111) sont polaires et électrostatiquement instables. Pour InAs(111), le caractère ionique des liaisons est très prononcé, tandis que le caractère covalent est marqué pour la face (100). InAs(100) présente une reconstruction (4x2)/c(8x2) et le caractère des liaisons de surface est plus covalent que pour la face (111) ; ainsi la surface est terminée par une reconstruction plus complexe.

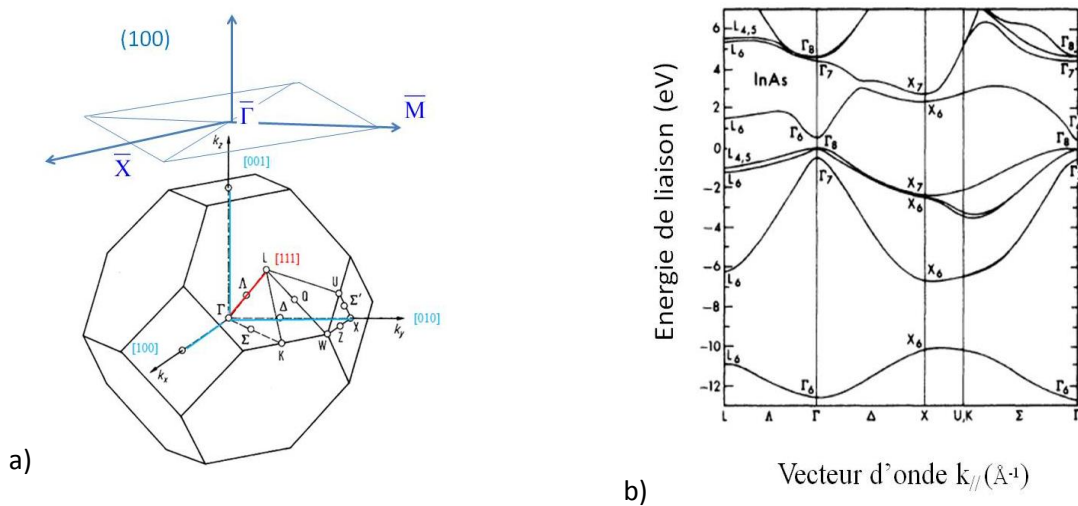


Figure I-7 : (a) Zone de Brillouin de InAs et la projection de la surface (100) [Lüth98] ; (b) Structure électronique de InAs [Chelikowsky76].

1.3.1. Surface InAs(100)

La reconstruction dépend de la quantité relative d'indium et d'arsenic en surface. La surface riche en In a une reconstruction (4x2)/c(8x2) et la surface riche en As a une reconstruction (2x4). La formation de dimères joue un rôle essentiel pour réduire l'énergie associée aux liaisons pendantes sur les deux surfaces. Le modèle de reconstruction le plus accepté a été proposé par Kumpf [Kumpf01]. Ce modèle, initialement conçu pour InSb, est présenté dans la Fig. I-8 : il contient une sous-couche de dimères In ; la première couche a une symétrie (4x1). Les atomes As forment deux chaînes différentes suivant la direction [110], entourées en rouge et en bleu sur la Fig. I-8.

Miwa *et al.* proposent une structure atomique ζ (Fig. I-9b) [Miwa03], qui est une version du modèle introduit par Kumpf *et al.* Les structures atomiques ζ et ζ_a ont des taux d'occupation différents de monomères d'indium (Fig. I-9). En ζ , pour la première couche, il y a une dimère In, tandis qu'en ζ_a on remarque deux ad-atomes non dimérisés. Toutefois, la stabilité de la structure ζ_a n'a pas encore été démontrée par des calculs *ab initio*.

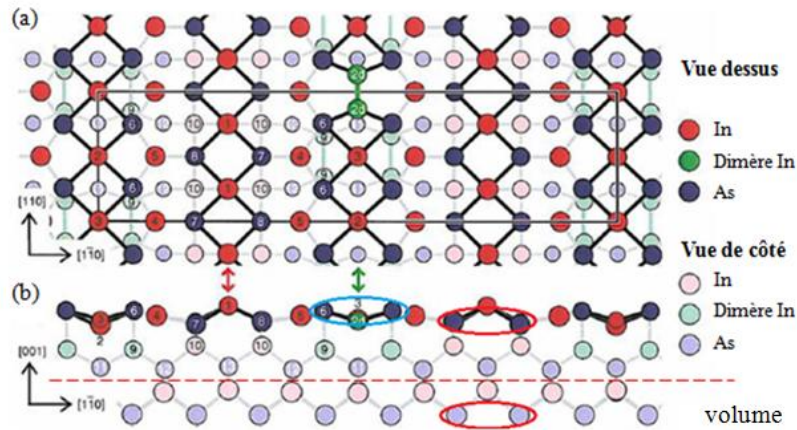


Figure I-8 : Modèle de surface pour InSb (et InAs) (100) c(8x2). Ici, les atomes Sb ont été remplacés par ceux d'As. La position des atomes en volume est indiquée sous la ligne rouge en pointillés [Kumpf01].

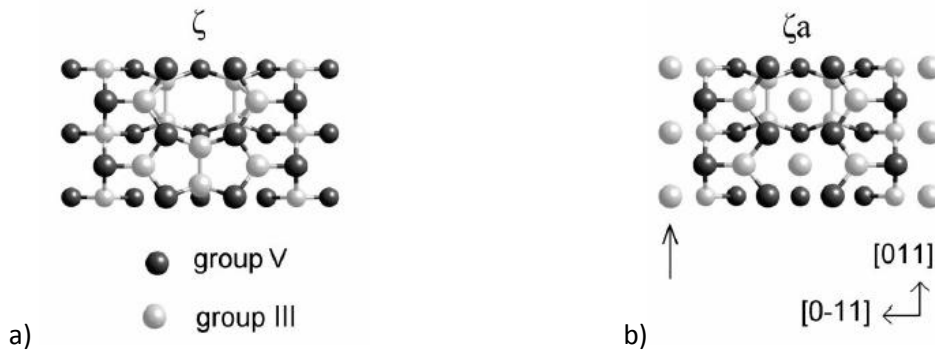


Figure I-9 : a) structure ζ ; b) structure ζ_a [Miwa03].

Des mesures de photoémission de la bande de valence ont été effectuées sur la surface propre InAs(001)(4x2)-c(8x2) [Håkansson97, De Padova03].

1.3.2. InAs(111)-B

Cette surface n'est pas reconstruite. La stabilité de cette surface a été étudiée par Mankefors *et al.* [Mankefors99] par des calculs *ab initio*. Il a été montré que la seule alternative pour réduire la charge totale en surface est une redistribution atomique (par exemple la formation de lacunes). La stabilité en surface exige que la charge se déplace du plan de surface vers le volume. Une telle dépolarisation doit dépendre de la nature locale du potentiel de volume.

Récemment cette hypothèse a été vérifiée par des mesure STM sur InAs(111)B (1x1) après recuit à 600°C dans une atmosphère riche en As et suivi d'un second recuit à 400°C (Fig. I-10a). Le mécanisme de relaxation des atomes As en surface vers le volume a été confirmé [Hilner10]. Sur l'image STM de la Fig. I-10a on remarque la présence de défauts triangulaires (en noir). L'apparence sombre de ces défauts pourrait être due à la désorption des trois atomes As dans cette première couche. Le mouvement de relaxation de surface implique que les atomes As forment de nouvelles liaisons (Fig. I-10b) et il en résulte que la stœchiométrie en surface est respectée pour une reconstruction du type (1x1).

La reconstruction InAs(111)B (2x2) est aussi observée expérimentalement sur la surface riche en As [Andersson96] et elle ne peut être obtenue que par épitaxie par jets moléculaires (EJM). Les calculs

indiquent que cette reconstruction est stable et est engendrée par les trimères d'arsenic [Taguchi05]. Par la suite un modèle de surface a été proposé pour cette reconstruction (2x2) riche en As [Andersson96] (Fig. I-11).

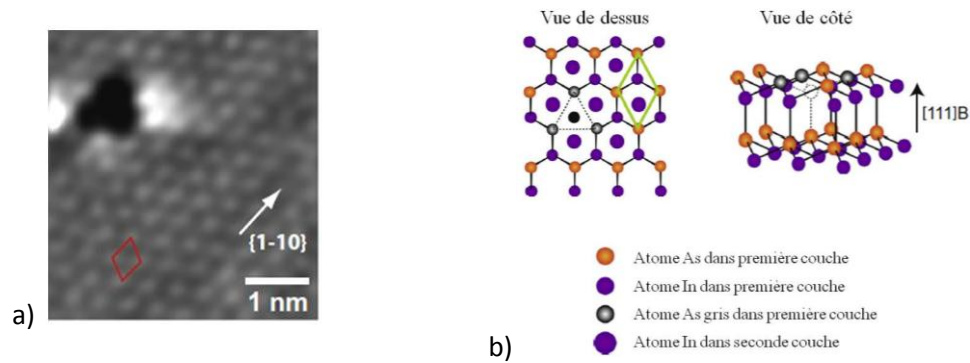


Figure I-10 : (a) Image STM de InAs(111)B (1x1) recuit à 600°C dans une atmosphère As. Les zones claires blanches sont attribuées aux atomes As de la première couche InAs. Le rectangle rouge montre la maille primitive. (b) A gauche, vue de dessus du modèle de la surface InAs(111)B (1x1). Les atomes gris formant un triangle représentent la zone ombrée triangulaire associée au défaut en (a). À droite, la vue de côté montre un atome In manquant dans la première couche InAs ; ceci représente le défaut [Hilner10].

Pour une reconstruction de surface (2x2), on peut distinguer trois sites différents pour les atomes du groupe V : 1) atomes formant des trimères ; 2) atomes se trouvant immédiatement en-dessous du trimère ; 3) un atome non lié au trimère.

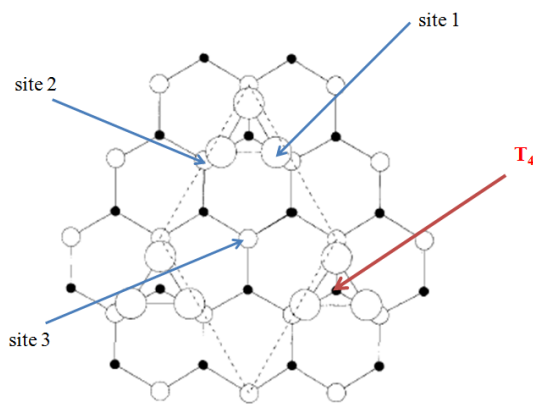
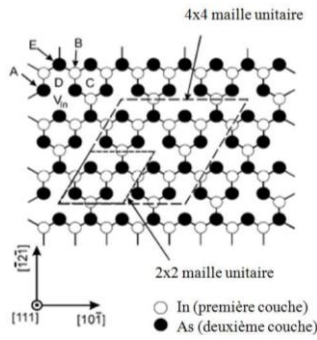


Figure I-11 : Vue de dessus d'une reconstruction par trimères As logés en site T₄. Les cercles noirs représentent In, les petits cercles blancs désignent les atomes As. Les gros cercles blancs sont attribués aux trimères d'arsenic. La maille primitive est en pointillés [Andersson96].

1.3.3. InAs(111)-A (2x2)

La surface InAs(111)-A, terminée In a une reconstruction (2x2). Par analogie avec la surface GaAs(111)A, cette reconstruction est due aux lacunes d'indium (Fig. I-12) [Olsson96b, Yamaguchi97, Taguchi06].

a)



b)

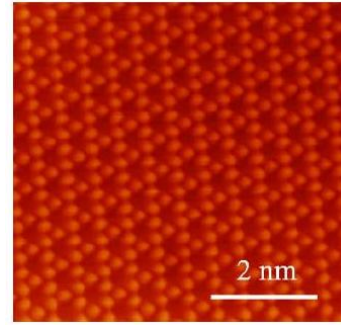


Figure I-12 : (a) Modèle lacunaire en In pour la surface InAs(111)A ; (b) Image STM tournée de 45° par rapport au modèle lacunaire In (les atomes blancs) [Taguchi06].

Partie 2 : Couches minces Bi/InAs

1.4. Bi/InAs(111)

Paramètre de maille

Des calculs [Mönig05, Huang13] montrent que dans certaines conditions la surface Bi(111) peut devenir un isolant topologique. Cela est vrai pour des couches minces déposées sur des substrats qui peuvent imposer une contrainte ou qui vont créer des liaisons chimiques.

Pour un cristal massif de Bi, le paramètre de maille correspondant à la surface (111) à 298K est $a_{\text{Bi}(111)} = 4,546 \text{ \AA}$ [Cucka62, Mönig05]. Cependant, en prenant une seule bicouche de Bi(111) et en optimisant l'énergie totale on trouve $a_{\text{Bi}(111)} = 4,33 \text{ \AA}$ [Huang13].

Donc, à température ambiante, les désaccords de maille d'une monocouche de Bi (déposée sur la surface propre InAs(111)) peut prendre des valeurs extrêmes:

$$R_1 = \frac{a_{\text{Bi}(111)} - a_{\text{InAs}(111)}}{a_{\text{InAs}(111)}} = \frac{4.55 - 4.28}{4.28} = 0,063 \approx 6,3 \% \text{ [Mönig05]}$$

$$R_2 = \frac{a_{\text{Bi}(111)} - a_{\text{InAs}(111)}}{a_{\text{InAs}(111)}} = \frac{4.33 - 4.28}{4.28} = 0,012 \approx 1,2 \% \text{ [Huang13]}$$

1.4.1. Structure atomique

La seule étude en photoémission Bi/InAs(111)-B publiée indique que, pour un faible recouvrement, Bi génère la reconstruction (2x2). Les atomes de Bi pourraient se regrouper en trimères sur le site T_4 (Fig. I-11). On suppose que les trimères As sont remplacés par des trimères Bi [Szamota-Leandersson11].

Comme déjà mentionné dans le § 1.3.2., la surface propre InAs(111)B-(2x2) ne peut être préparée que par épitaxie. Cette surface n'a pas été étudiée par photoémission. Dans un premier temps, on peut, par analogie, faire une comparaison avec GaAs(111)B (2x2), obtenu aussi par EJM [McGinley99]. Au cours des premiers dépôts de Bi, jusqu'à 1 monocouche (MC), on observe une croissance par îlots. La périodicité (2x2) est conservée, ce qui indique qu'il y a formation de trimères

de Bi sur les trimères d'As sur le site T_4 . En revanche après un recuit à $\sim 300^\circ\text{C}$, on obtient une reconstruction $c(4\times 2)$ (Fig. I-13).

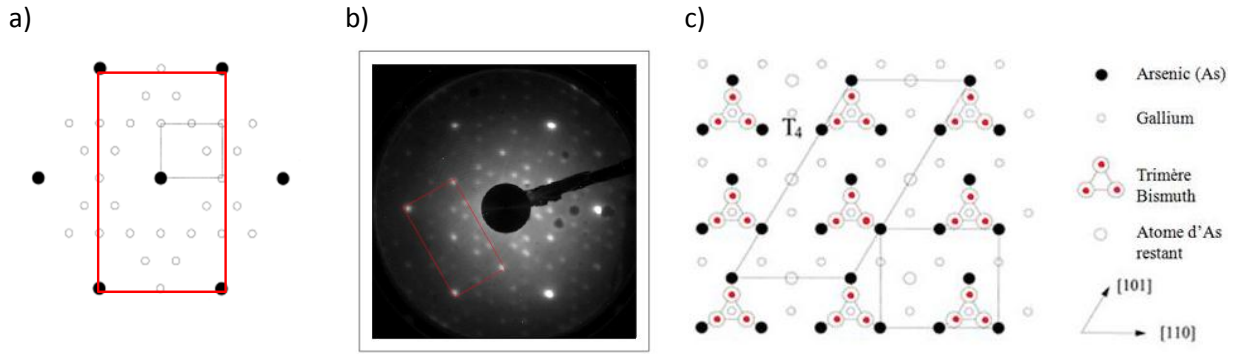


Figure I-13 : (a) Schéma du cliché DEL pour 1 MC Bi/GaAs(111)B $c(4\times 2)$ après recuit ; l'encadré rouge délimite la maille conventionnelle [McGinley99]; (b) Notre cliché DEL (à MAX-lab) de la surface 1 MC Bi/InAs(111) A - $c(4\times 2)$ préparée par épitaxie ; (c) Modèle de la structure de surface pour Bi/GaAs(111)B $c(4\times 2)$ [McGinley99]. La maille rectangulaire correspond à l'encadré rouge en (a) et en (b).

A ce jour, dans la littérature il n'y a pas d'études de croissance de Bi sur InAs(111)A-(2x2).

1.4.2 Structure électronique

La surface propre contient deux états de surface qui correspondent aux liaisons pendantes d'arsenic et aux liaisons vers l'arrière. Après la dépôt de Bi, l'émission des états de surface et des états de volume s'estompe rapidement. Pour 3 MC de Bi, le spectre de photoémission de la bande de valence montre trois nouveaux états de surface, S_{B1} , S_{B2} et S_{B3} [Szamota-Leandersson11, Szamota-Leandersson09].

Après des recuits de cette interface, un nouvel état apparaît près de niveau de Fermi [Szamota-Leandersson11]. Une étude de dispersion de cet état avec des photons d'énergie variable, de 18 à 43 eV, c'est-à-dire en variant k perpendiculaire, permet d'affirmer qu'il s'agit des bandes de volume. Cette attribution est confirmée par ARPES, en variant l'angle d'émission des électrons au voisinage de l'émission normale (Fig. I-14a). La diminution rapide d'intensité suivant l'angle d'émission est similaire suivant les deux directions $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ de la SZB, ce qui indique que les électrons proviennent de la couche d'accumulation de charge, comme pour les interfaces Cs sur InAs(111)B-(1x1) et sur InAs(111)A-(2x2) [Szamota-Leandersson06], Sn sur InAs(111)B-(1x1) [Szamota-Leandersson06b] et Pb sur InAs(111)B-(1x1) [Szamota-Leandersson07].

Olsson a été l'un des pionniers en terme de mesures de photoémission sur le semi-conducteur InAs. Il montra que la création d'une couche d'accumulation de charge est une propriété commune aux surfaces polaires InAs [Olsson96a]. D'après la Fig. I-14b, en cartographiant la SZB d'InAs propre pour la reconstruction (2x2) et celle de volume (1x1), ce nouvel état proche à E_F est observé seulement au point $\bar{\Gamma}_{(1\times 1)}$ de la SZB de volume InAs. Par conséquent, cet état provient de l'excitation du centre de la ZB de volume.

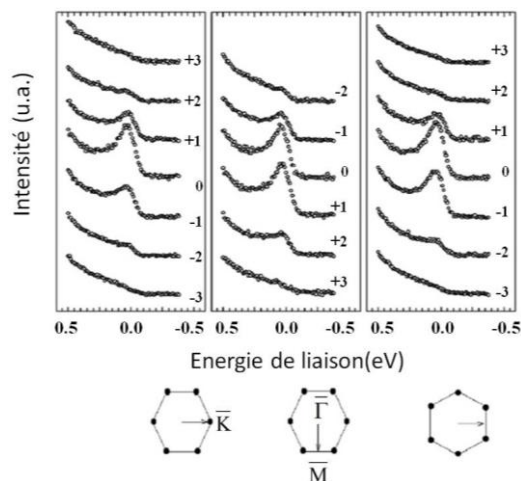
1.5. Bi/InAs(100)

1.5.1 Structure atomique

Cette interface ainsi que des interfaces similaires, comme Bi/GaAs(100), Bi/GaInAs(100), a suscité plusieurs travaux [Laukkanen05, Ahola-Tuomi08, Szamota-Leandersson09, Ahola-Tuomi11].

En déposant Bi, la surface évolue par plusieurs reconstructions et comme les travaux publiés ne sont pas très nombreux, il n'existe pas encore de consensus. Pour des dépôts faibles (jusqu'à 0,5 MC) la reconstruction (2x4) d'origine se maintient.

a)



b)

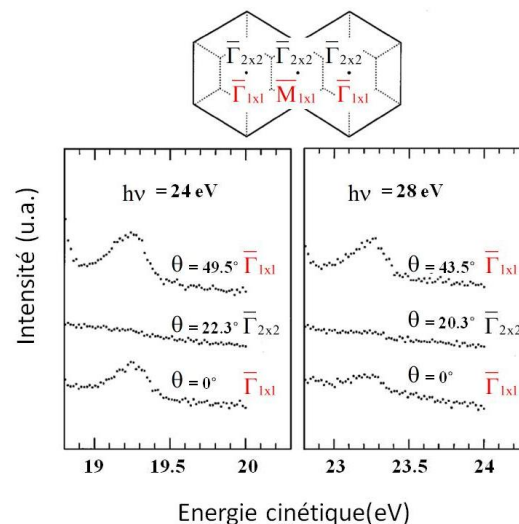


Figure I-14 : a) Interface Bi/InAs(111)-B. Distribution de l'intensité en fonction de l'angle proche à l'émission normale suivant les deux directions de la SBZ $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} et $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} [Szamota-Leandersson11].

b) Etude de la surface InAs(111)-A-(2x2) à des angles d'émission correspondant au centre d'une SBZ de volume (1x1) et d'une SZB reconstruite (2x2) [Olsson96a].

Pour un recouvrement de Bi plus élevé ($> 0,5$ MC), la reconstruction (2x1) est observée [Laukkanen06, Laukkanen07].

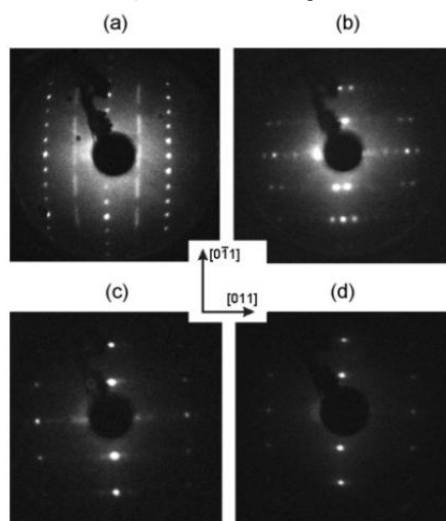


Figure I-15 : Clichés DEL : a) InAs(100)c(8x2) ; b) Bi/InAs(100)(2x6) ; c) Bi/InAs(100)(2x1) avec les nanolignes Bi, soit (2x10) ; d) Bi/InAs(100)(2x1) [Ahola-Tuomi11].

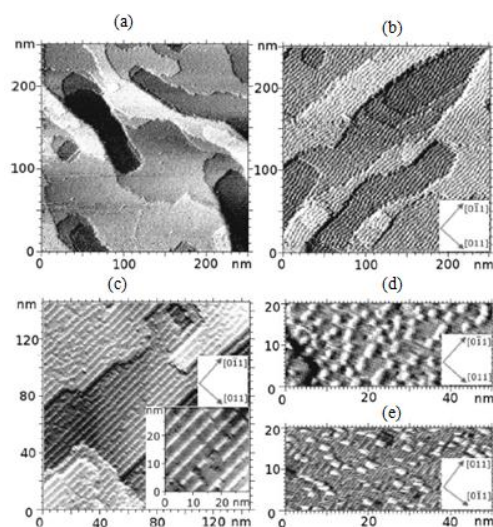


Figure I-16 : Images STM de la surface InAs(100) (4x2) : a) avant dépôt de Bi ; b) après dépôt Bi et recuit pendant 1 h à 250°C ; c) après un recuit prolongé de 12 h à 250°C ; d) puis à 260°C ; e) puis à 270°C [Ahola-Tuomi08].

En partant de la reconstruction (4x2), c'est-à-dire riche en In, et après le dépôt de 2-3 MC de Bi, les clichés de DEL évoluent de (2x6), ensuite, après des recuits, vers (2x8) et à la fin vers (2x4) [Laukkanen05]. Dans ce dernier cas, d'après des observations par STM, la surface est composée de rangées séparées de 17 Å, composées de nano-lignes de Bi [Lakkanen05, Ahola-Tuomi08]. Dans ce dernier cas, une reconstruction (2x10) est observée [Ahola-Tuomi11] (Fig. I-15).

Un modèle de la structure avec les nano-lignes de Bi a été proposé [Ahola-Tuomi11] (Fig. I-17). Les nano-lignes de Bi se forment au-dessus des dimères de Bi placés sur la surface InAs(100), ce qui donne naissance à la reconstruction (2x10).

1.5.2 Structure électronique

Les groupes suédois ont été les premiers à étudier par photoémission les différentes faces cristallines de InAs [Olsson96, Håkansson97] et ensuite aussi l'interface avec Bi. Comme pour la surface (111), un des principaux résultats est l'observation d'un état, noté « M », au voisinage de E_F [Szamota-Leandersson09, Ahola-Tuomi11]. Cet état correspond à la couche d'accumulation de charge (Fig. I-18), comme aussi pour l'interface Pb/InAs(100)(2x1)/(1x4) [Layet98]. Bi agit comme donneur et il induit la courbure de bandes (Fig. I-18).

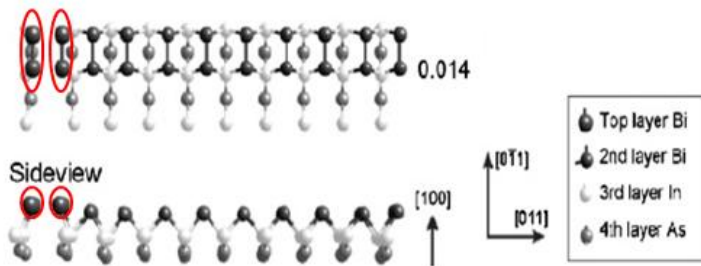
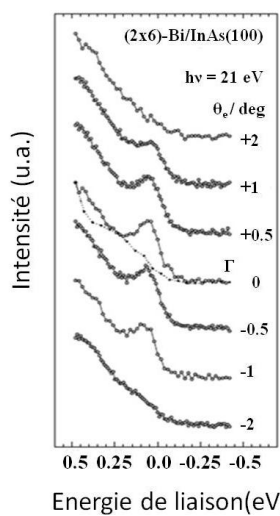


Figure I-17 Modèle atomique (vues de dessus et de côté) avec les nano-lignes de Bi (en rouge) [Ahola-Tuomi11].

a)



b)

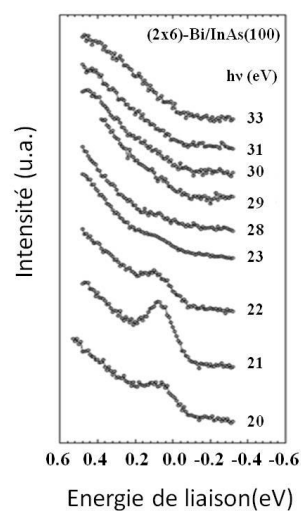


Figure I-18 : Spectre ARPES de l'état « M » : a) Dépendance en angle d'émission. Le pointillé à 0° correspond à la surface InAs(100) propre; b) Dépendance en énergie de photons suivant la direction $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ [Szamota-Leandersson09].

La Fig. I-8a montre l'émission « M » qui est confinée dans une gamme étroite ($\pm 2^\circ$ ou $\pm 0,07 \text{ \AA}^{-1}$) autour du point Γ . Ce pic présente aussi un maximum d'intensité à 21 eV (Fig. I-18b).

1.6. Gaz d'électrons bidimensionnel

Lorsque la taille d'une couche évaporée par épitaxie devient comparable au libre parcours moyen d'un électron (λ_e), les phénomènes physiques macroscopiques sont fortement modifiés. Les structures confinées n'ont pas seulement d'autres propriétés physiques, mais peuvent aussi développer une quantification des phénomènes.

1.6.1. Les états de surface et le niveau de neutralité de charge

Sur la surface ou l'interface on définit le niveau de neutralité de charge (CNL) qui représente le niveau d'énergie sur lequel la surface (ou l'interface) est électriquement neutre [Tersoff84]. En l'absence d'états de surface, le CNL est à la même énergie que le niveau de Fermi. Si les états de surface sont occupés, le niveau de Fermi sera au dessus du CNL.

Si E_F se situe en dessous de E_{CNL} , alors des états de surface donneurs devront être inoccupés ; cette zone est alors chargée positivement. Pour InAs, E_{CNL} est au-dessus du minimum de la bande de conduction (CBM) (Fig. I-19) ; il en résulte une courbure de bande vers le bas et l'observation d'une accumulation d'électrons. Ici, les états de surface sont de type donneurs et inoccupés. Par conséquent, cette charge de surface positive doit être compensée par une zone de charge d'espace (ZDC) à cause de cette courbure de bande, conduisant à une augmentation en densité d'électrons près de la surface [King10].

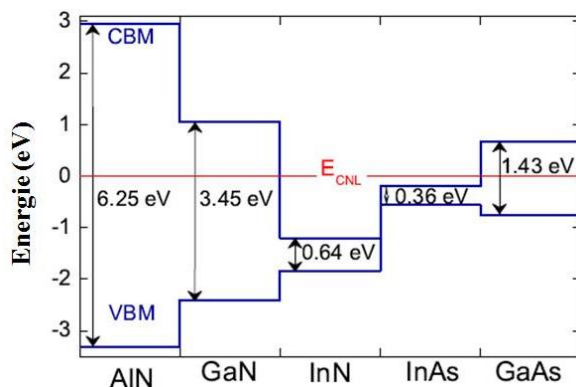


Figure I-19 : Le niveau de neutralité de charge (CNL) pour les semi-conducteurs AlN, GaN, InN, InAs et GaAs [Linhart12]. Le CNL pour InN et InAs est localisé dans la bande de conduction.

1.6.2. Création du Gaz-2D d'électron en surface

L'effet de courbure de bande a été observé expérimentalement pour la première fois dans une structure MOS dans des mesures de magnétorésistance [Fowler66]. Les états quantifiés ont aussi été observés dans la couche d'accumulation par spectroscopie tunnel à la surface d'InAs, InN et InGaN [Tsui70, Tsui73, Veal06, Veal07].

La formation d'états quantifiés dans le cas d'une courbure de bande et dans le cas des états de surface est montrée schématiquement dans la Fig. I-20.

a)

b)

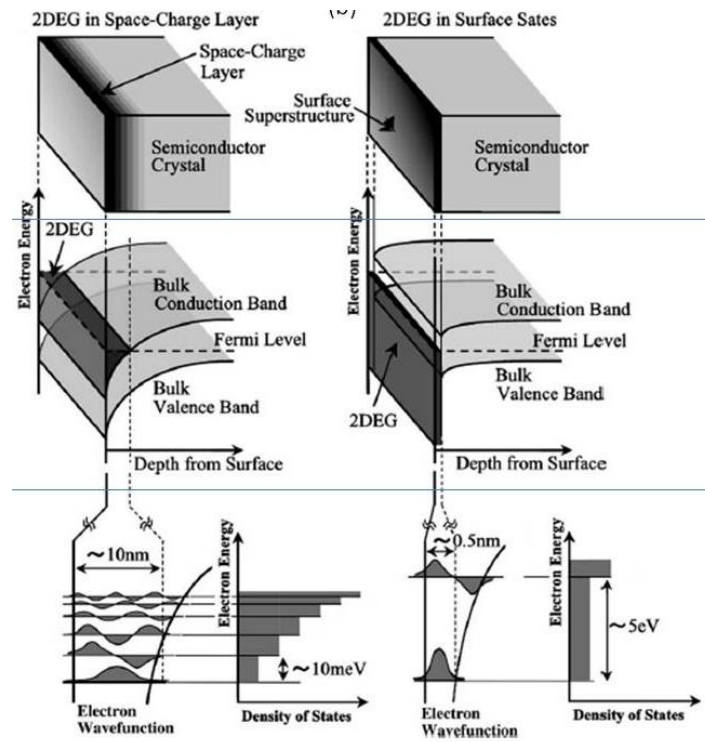


Figure I-20 : Formation de gaz-2D dans (a) la ZDC et (b) les états de surface. Partie du haut : espace réel. Partie du milieu : diagrammes des bandes d'énergies. (a) L'étendue de la courbure de bandes est de 10 nm, (b) pour les états de surface cette étendue est de 0,5 nm. Partie du bas : fonctions d'onde et densité d'états [Hasegawa02].

Chapitre II - Techniques Expérimentales

1. Photoémission

1.1. Introduction historique

La photoémission repose sur l'effet photoélectrique expliqué par A. Einstein en 1905 [Einstein05] en énonçant la conservation de l'énergie entre celle $h\nu$ du photon associé à une source de rayonnement de fréquence ν , l'énergie de liaison E_l de l'électron et l'énergie cinétique E_c de l'électron après extraction du matériau :

$$h\nu = E_l + E_c + \phi,$$

où ϕ est le travail de sortie du matériau.

La connaissance du travail de sortie du matériau et de l'énergie cinétique du photoélectron conduit à la détermination de l'énergie de liaison de l'électron dans le solide lorsque l'énergie du photon incident est connue. La photoémission en tant que technique expérimentale a été développée dans les années 1970 par Kai Siegbahn (Prix Nobel de physique en 1981).

Trois grandeurs sont mesurables pour les photoélectrons:

- i) l'énergie
- ii) la quantité de mouvement
- iii) le spin

En photoémission résolue en angle, liée aux quantités i) et ii), on envoie un rayonnement monochromatique sur un échantillon et les photoélectrons émis sont analysés en fonction de leur direction d'émission (θ, φ) , par rapport à la surface de l'échantillon et de leur énergie cinétique (Fig. II-1).

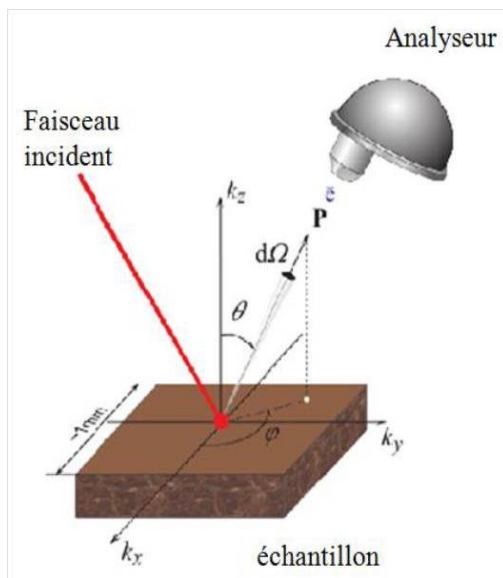


Figure II-1: géométrie de la photoémission résolue en angle [Zab07].

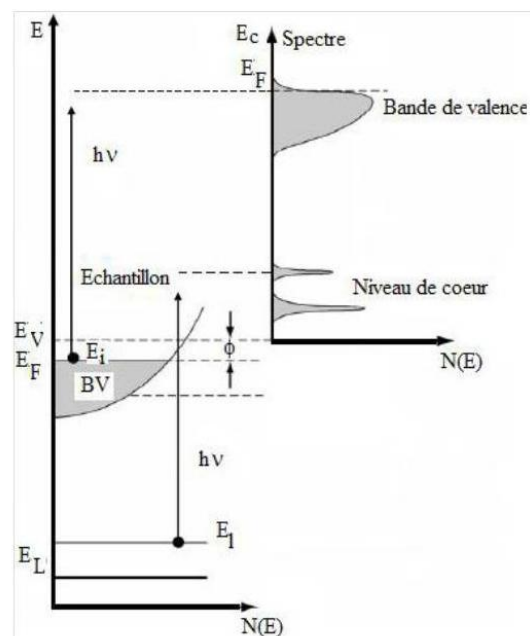


Figure II-2: schéma de niveau d'énergie décrivant la photoémission.

En utilisant la conservation de la quantité de mouvement (ou du vecteur d'onde \mathbf{k}), on peut accéder à la dispersion de l'énergie des électrons $E(\mathbf{k})$. La composante du vecteur d'onde parallèle à la surface est conservée dans le processus de photoémission, tandis que la composante perpendiculaire à la surface ne l'est pas (mais il y a des approches qui permettent sa détermination ; nous y reviendrons ultérieurement).

1.2. Libre parcours moyen des électrons

Après l'excitation par un photon et avant de quitter l'échantillon, l'électron se propageant dans le cristal peut subir des interactions avec les défauts du cristal, les phonons, les électrons, les plasmons, etc. qui déterminent son libre parcours moyen λ [Seah79].

Les énergies de photons typiques utilisées dans une expérience de photoémission sont de 10 à 1000 eV, ce qui donne un libre parcours moyen λ de l'ordre de nanomètre (Fig. II.3a) [Spicer58, Lindau74, Powell74, Brundle75, Seah79]. Pour cette raison une expérience de photoémission doit se dérouler dans l'ultravide. L'intensité du photo-courant varie exponentiellement avec la distance d de la surface :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right)$$

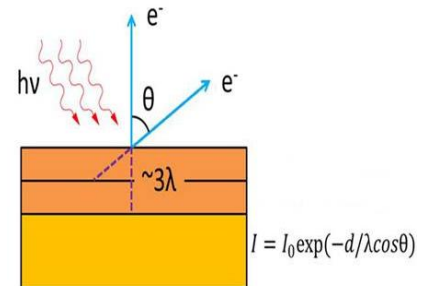
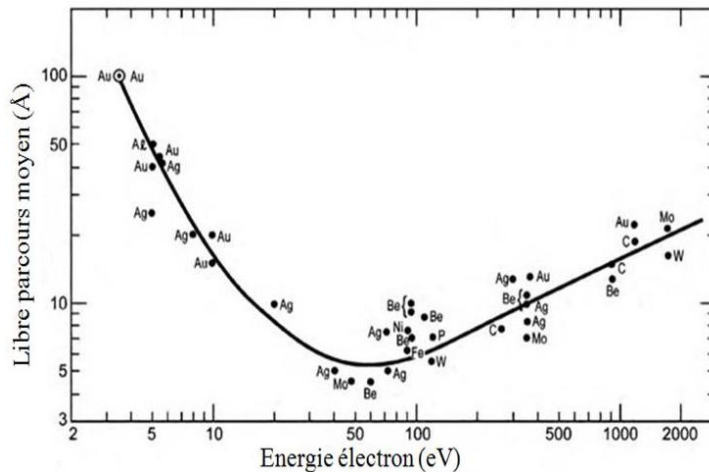


Figure II-3 : (a) Libre parcours moyen des électrons de différents éléments en fonction de l'énergie cinétique d'électron.

(b) Diminution de l'intensité du photo-courant avec la distance d parcourue dans le matériau [Brundle75, Corcoran10].

1.3. Modèle à trois étapes

En première approximation, l'interprétation du processus de la photoémission peut se faire dans le cadre du modèle à trois étapes. Historiquement, ce modèle fut développé par Berglund et Spicer [Berglund64] dans le cadre d'une approche à un électron. Ces trois étapes sont la photo-excitation de l'électron, la propagation et le franchissement de l'électron vers la surface.

1.3.1. Photo-excitation de l'électron dans le solide

Un rayonnement externe produit l'excitation optique d'un électron depuis un état initial Ψ_i^N vers un état final Ψ_f^N (Fig. II.4a). La probabilité de transition W_{fi} est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | H_p | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\nu)$$

où E_i^N et E_f^N sont les énergies de l'état initial et de l'état final de l'électron, respectivement, et où H_p est l'opérateur hamiltonien qui décrit l'interaction entre le rayonnement et l'électron, soit [Hüfner07] :

$$H_p = -\frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \vec{p})$$

\vec{A} étant le potentiel vecteur du champ électromagnétique associé au photon incident et \vec{p} la quantité de mouvement de l'électron.

1.3.2. Propagation du photoélectron vers la surface

La deuxième étape consiste au transport du photoélectron dans la matière vers la surface du solide. Cette étape conduit à la diminution du photo-courant due aux interactions inélastiques dans le solide. Si, à la suite de ces interactions, leur énergie est suffisante, les électrons peuvent s'échapper du solide, mais ils perdent la mémoire de l'état d'où ils sont originaires et donc ils contribuent au fond du spectre (Fig. II.4).

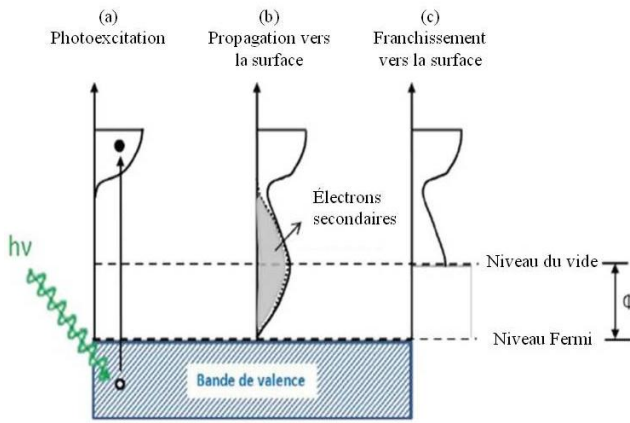
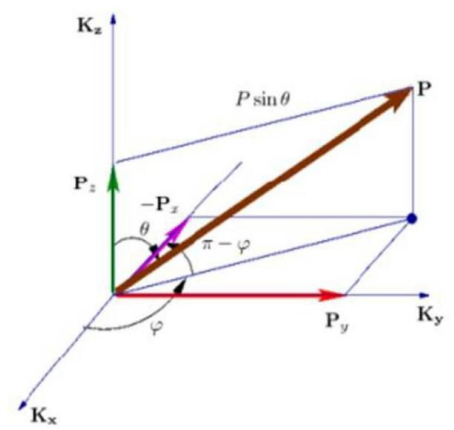


Figure II-4 : (a) Représentation schématique du modèle à trois étapes.



(b) Projection des différentes composantes de \vec{p} suivant les axes K_x , K_y et K_z .

1.3.3. Traversée de la barrière de potentiel de surface et déplacement de l'électron dans le vide

Si l'énergie du photon incident est suffisante, l'électron excité peut quitter le solide en franchissant la barrière de potentiel créée par la surface.

La surface qui délimite le cristal aura des effets sur le vecteur d'onde qui n'est plus un bon nombre quantique. Si on applique la relation d'incertitude entre la composante parallèle du vecteur d'onde de l'électron dans l'état final et r la distance transversale de l'éclairage de la surface de l'échantillon, on obtient $\Delta k_{\parallel} \cdot \Delta r \cong 1$. Sachant que l'ordre de grandeur de r est le millimètre, ceci implique que Δr est suffisamment grand pour que Δk_{\parallel} puisse être pris comme nul. Ceci entraîne que cette composante du vecteur d'onde est bien déterminée.

La composante du vecteur d'onde perpendiculaire à la surface ne se conserve pas. Connaître le libre parcours moyen λ de l'électron dans l'état final équivaut à connaître la position de l'électron par rapport à la surface à λ près, donc à avoir une incertitude Δk_z sur la composante perpendiculaire du

vecteur d'onde k_z [Thiry80]. On obtient une expression liant le libre parcours moyen λ et la distance réticulaire a_z :

$$\frac{\Delta k_z}{k_{BZ}} \cong \frac{1}{\pi} \cdot \frac{a_z}{\lambda}$$

où k_{BZ} est le vecteur réciproque de la ZB dans la direction perpendiculaire à la surface. Si $\lambda \gg a_z$ ceci correspond à une faible incertitude du vecteur d'onde k_z , et alors on peut appliquer le modèle à trois étapes (fig. II-4a). Ce modèle n'est plus valable si $\lambda \ll a_z$.

Lors de l'échappement de l'électron à travers la surface, il devra affronter une barrière de potentiel V_0 à la surface du solide. On peut représenter cette barrière de potentiel, dans le cas le plus simple, par une marche de potentiel à deux dimensions (Fig. II-5).

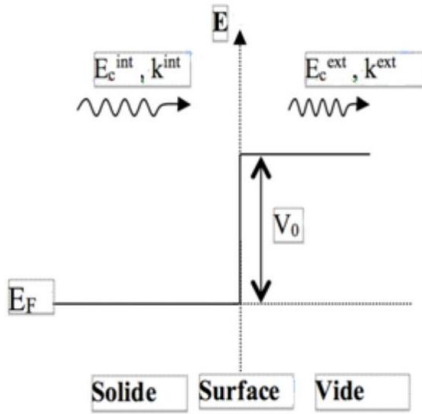


Figure II-5 : Schéma représentant la barrière de potentiel à la surface d'un solide.

Lors du franchissement de cette barrière, l'électron va perdre de l'énergie, et son vecteur d'onde changera. Comme cette barrière ne dépend que de z , on aura donc conservation de \mathbf{k} suivant les deux directions x et y ; d'où : $\vec{k}_{//}^{\text{int}} = \vec{k}_{//}^{\text{ext}}$.

Cette égalité n'est valable que dans le cas où le potentiel à l'intérieur et à l'extérieur du solide est constant ; toutefois le potentiel à l'intérieur des matériaux cristallins est périodique et la conservation de la composante parallèle s'écrit :

$$\vec{k}_{//}^{\text{int}} = \vec{k}_{//}^{\text{ext}} + \vec{G}^s \text{ (processus "Umklapp")}$$

où \vec{G}^s est le vecteur du réseau réciproque de surface, qui vaut \vec{G}^v en cas d'absence de reconstruction de surface.

Le flux d'électrons est détecté dans un repère cartésien (Fig. II.4b) .
Pour la composante k_x on déduit :

$$k_x = \frac{\sqrt{2mE_c} \sin \theta \cos \varphi}{\hbar}$$

et pour la composante k_y :

$$k_y = \frac{\sqrt{2mE_c} \sin \theta \sin \varphi}{\hbar}$$

Pour la composante perpendiculaire, le problème devient plus complexe. Pour son calcul, il va falloir déterminer les fonctions d'onde dans les trois régions (extérieur, surface, intérieur). Le raccordement de ces trois fonctions d'onde nous renseigne sur la conservation de \mathbf{k} .

Pour déterminer l'état final de l'électron à l'intérieur du matériau, il est nécessaire de connaître la structure de bandes du matériau ou d'introduire certaines hypothèses sur la nature de cet état. Une de ces hypothèses est de supposer que l'état final de l'électron à l'intérieur du solide est décrit par le modèle d'électron libre ou "quasi-libre" :

$$(k_{\perp}^{\text{int}})^2 - (k_{\perp}^{\text{ext}})^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0$$

où V_0 est ici le potentiel interne, qui est la différence entre le niveau du vide E_v et le bas de la bande de valence E_0 :

$$V_0 = |E_0| + \phi$$

Etant donné que la symétrie de translation est préservée en surface, contrairement à la direction normale au cristal, alors les composantes du vecteur d'onde de l'électron parallèles à la surface s'équivalent lors de la transition solide-vide.

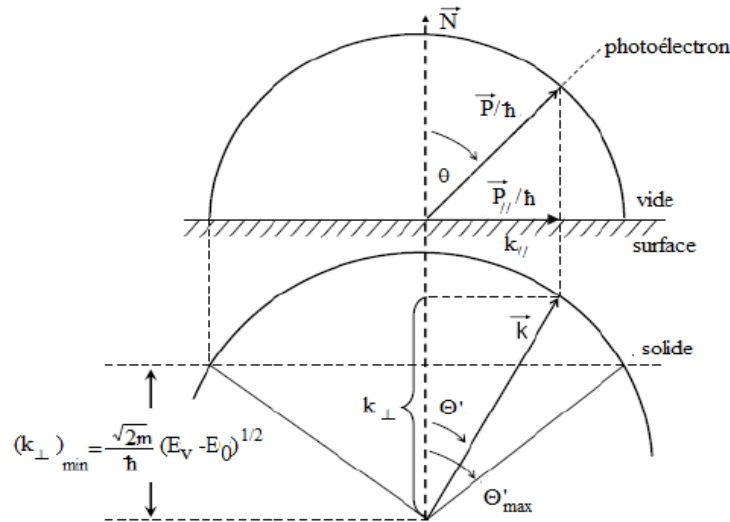


Figure II- 6 : Schéma représentatif du vecteur d'onde \mathbf{k} d'électron dans le solide et du vecteur d'onde \mathbf{K} dans le vide.

À partir de la loi de conservation de l'énergie :

$$E^f(\vec{k}^{\text{int}}) = E^i(\vec{k}^{\text{ext}}) + \hbar\omega$$

et lors du franchissement de la barrière de potentiel:

$$E^f(\vec{k}^{\text{int}}) = E_c(\vec{k}^{\text{ext}}) + e\phi$$

où $e\phi$ est le travail de sortie.

La conservation de l'énergie donne $E_c = E_i + h\nu - e\phi$

Connaissant l'angle d'émission (Fig. 4b) et l'énergie cinétique de l'électron :

$$\hbar k_{\perp}^{\text{ext}} = \sqrt{2mE_c} \cos \theta$$

on obtient:

$$\hbar k_{\perp}^{\text{int}} = \sqrt{2m(E_c \cos^2 \theta - V_0)}$$

Le travail de sortie $e\phi$ et la barrière de potentiel V_0 sont des caractéristiques du matériau, alors que les autres paramètres sont accessibles directement par la mesure.

1.4. Analyseur d'énergie d'électron

Dans nos résultats de photoémission, nous avons mesuré les énergies cinétiques des photoélectrons quittant l'échantillon grâce à un analyseur électrostatique hémisphérique. Cet analyseur est composé de deux hémisphères concentriques, avec un rayon interne R_1 et un rayon externe R_2 , portées à des potentiels différents V_1 et V_2 . Le potentiel moyen des deux hémisphères correspond à l'énergie de passage E_0 . Avant que les photoélectrons ne pénètrent dans l'analyseur, les photoélectrons sont retardés par un ensemble de lentilles électrostatiques. L'analyseur possède des fentes à l'entrée et à la sortie de largeurs respectives d_1 et d_2 . La résolution en énergie de l'analyseur est:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{d_1 + d_2}{2R_0} + (\alpha)^2$$

où α est la divergence par rapport à la trajectoire idéale des électrons rentrant dans la fente d'entrée.

a)



b)

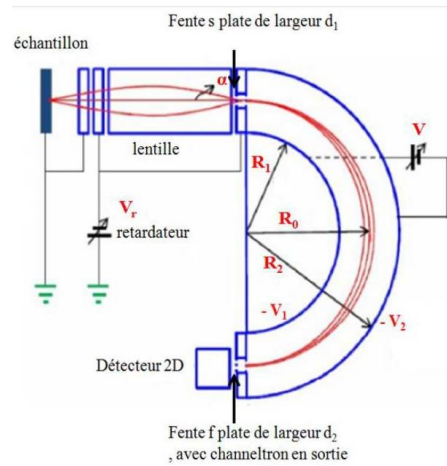


Figure II-7 : a) Image de l'analyseur électrostatique hémisphérique Scienta R4000 b) Représentation schématique d'un analyseur d'électron électrostatique hémisphérique [Zab07].

Sur le site synchrotron de MAX-lab, un analyseur hémisphérique électrostatique VG Scienta R4000 a été utilisé ; il permet simultanément la détection des électrons émis dans une gamme angulaire large (environ 38°) sans avoir à tourner l'échantillon (Fig. II-7a).

2. Diffraction d'électrons

La diffraction d'électrons est une technique qui permet d'étudier la structure et la symétrie des surfaces. Elle est basée sur l'aspect ondulatoire des électrons et sur la forte interaction de ceux-ci avec la matière. On peut analyser la surface en utilisant des électrons de faible énergie cinétique (environ 50 eV à 100 eV) qui ont un libre parcours moyen de l'ordre de la distance inter-atomique (quelques angströms) ; c'est le cas de la diffraction d'électrons lents (DEL). Une deuxième possibilité est d'utiliser des électrons de haute énergie (> 1 keV). Il s'agit de la technique RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). La géométrie de cette technique permet de suivre en temps réel l'évolution de la structure de surface au cours de la croissance de films minces.

2.1. Diffraction d'électrons lents (DEL)

2.1.1. Principe

Le principe de la diffraction d'électrons lents est le même que celui de la diffraction des rayons X. Comme à trois dimensions (3D), les études de structure cristalline à 2D par diffraction reposent sur les effets d'interférences constructives entre les ondes diffusées par le réseau périodique qui produit des pics à des positions définies par la loi de Bragg ou de Laue. Dans la technique DEL, on envoie un faisceau d'électrons monocinétiques sur la surface de l'échantillon à incidence normale. Ce faisceau électronique est assimilé à une onde plane monochromatique de vecteur d'onde \vec{k}_i . L'énergie V (en eV) d'un électron est reliée à sa longueur d'onde donnée par la relation de De Broglie :

$$\lambda(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{150,42}{V}}$$

La diffraction d'électrons lents est une technique qui est sensible à l'ordre à longue distance et permet d'observer des domaines de cohérence supérieure à $\approx 100 \text{ \AA}$ sur la surface de l'échantillon.

La condition de diffraction est donnée par la formule de von Laue :

$$\vec{k}_i - \vec{k}_d = \vec{G} \quad (2.1)$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_d sont respectivement les vecteurs d'onde des électrons incidents et diffusés et où \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque. Une représentation géométrique de cette expression est donnée par la construction d'Ewald (Fig. II-8).

Les directions d'interférence constructive sont définies par l'intersection de la sphère d'Ewald avec les tiges du réseau réciproque de la surface, qui sont perpendiculaires à la surface. Chaque faisceau diffracté est identifié par les indices p et q définissant un vecteur du réseau réciproque \vec{G} . L'observation des faisceaux diffractés sur un écran fluorescent donne directement une image du réseau réciproque de la surface, ce qui permet de déduire la structure cristalline de la surface.

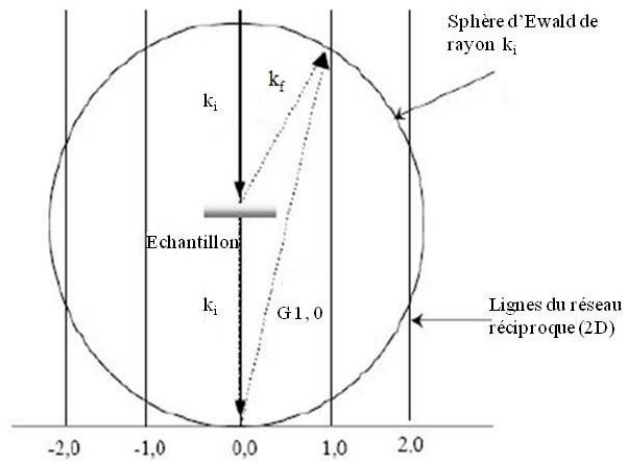


Figure II-8: Construction de la sphère d'Ewald

2.1.2. Instrumentation

Le diffractomètre DEL est constitué d'un canon à électrons, d'un système de quatre grilles ($G_1 - G_4$) et d'un écran (hémisphérique) qui permettent la visualisation directe de la figure de diffraction (Fig. II-3). Pour éviter la création d'un champ électrique qui pourrait influencer la trajectoire des électrons rétrodiffusés, les grilles G_1 , G_4 et l'échantillon sont reliés à la masse. Les deux grilles G_2 et G_3 jouent le rôle de filtre passe-haut.

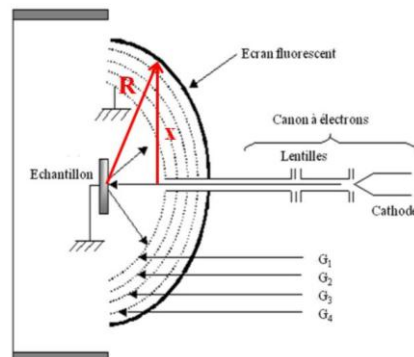


Figure II-9 : Diffractomètre d'électrons lents.

La relation entre un point d'interférence constructive et la distance x mesurée au centre de l'écran et l'énergie de l'électron E (en eV) est :

$$\frac{x}{R} \cong 12,264 \frac{n}{a\sqrt{E}}$$

où n est l'ordre de diffraction, R le rayon de l'écran fluorescent et a est le paramètre de maille (Å) (Figs. II.8 et II.9).

2.1.3. Interprétation physique

L'origine des tiges dans l'espace réciproque peut être qualitativement interprété par le fait qu'un réseau 2D dans l'espace réel est formé à partir d'un réseau 3D dans lequel, par exemple dans la direction z , on a espacé des plans cristallins à l'infini. Cela signifie que dans l'espace réciproque les points du réseau dans la direction z doivent être infiniment proches les uns des autres, ce qui donne lieu à la formation des tiges.

Lorsque nous avons une surface rugueuse, les tiges deviennent structurées à cause de l'échantillonnage suivant la troisième dimension du cristal (Fig. II-10).

En réalité les électrons pénètrent plusieurs couches atomiques dans le solide, et plus ils vont sonder profondément la matière, plus la diffusion suivant la direction k normale à la surface va contribuer au cliché DEL.

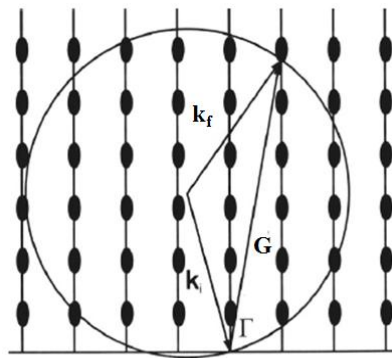


Figure II-10 : La rugosité en surface du cristal augmente : les tiges deviennent structurées à cause de l'échantillonnage suivant la troisième dimension du cristal [Mans05].

Plus on augmentera l'énergie cinétique du faisceau d'électron, plus on augmentera le rayon de la sphère d'Ewald :

$$k \propto \sqrt{E}$$

Cela revient à dire que nous augmentons les interactions électron-électron venant d'états de volume. Au contraire, si nous balayons notre surface à faible énergie, nous sondons uniquement les toutes premières couches atomiques. Si la surface est bien ordonnée et ne comporte ni défauts ni d'imperfections telles que les terrasses ou marches, alors un cliché de diffraction purement bidimensionnel avec des taches de diffraction très intenses et fines est obtenu.

2.2. Diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante (RHEED)

2.2.1. Principe

Le RHEED est une technique basée sur la diffraction d'électrons sur une surface. Un faisceau d'électrons monocinétiques est orienté sur une surface avec une incidence rasante (de 1° à 4°). Son énergie peut varier entre 10 et 40 keV. La longueur d'onde associée aux électrons varie entre 0,12 et 0,06 Å et leur libre parcours moyen est de l'ordre de quelques nanomètres (100 Å pour 40 keV). En

adoptant une géométrie en incidence rasante, la profondeur de pénétration des électrons est seulement de quelques angströms. La faible longueur d'onde et la faible épaisseur de pénétration font du RHEED une des techniques les plus adaptées à l'étude de la structure de surface.

Théoriquement, l'intersection des tiges du réseau réciproque d'une surface avec la sphère d'Ewald devrait former des points. Cependant le rayon de celle-ci est très grand pour l'énergie considérée. Ceci, conjugué à la dispersion en angle et en énergie du faisceau d'électrons ainsi qu'à la qualité cristalline imparfaite de la surface, fait que la figure de diffraction apparaît sous forme de tiges (Fig. II-11).

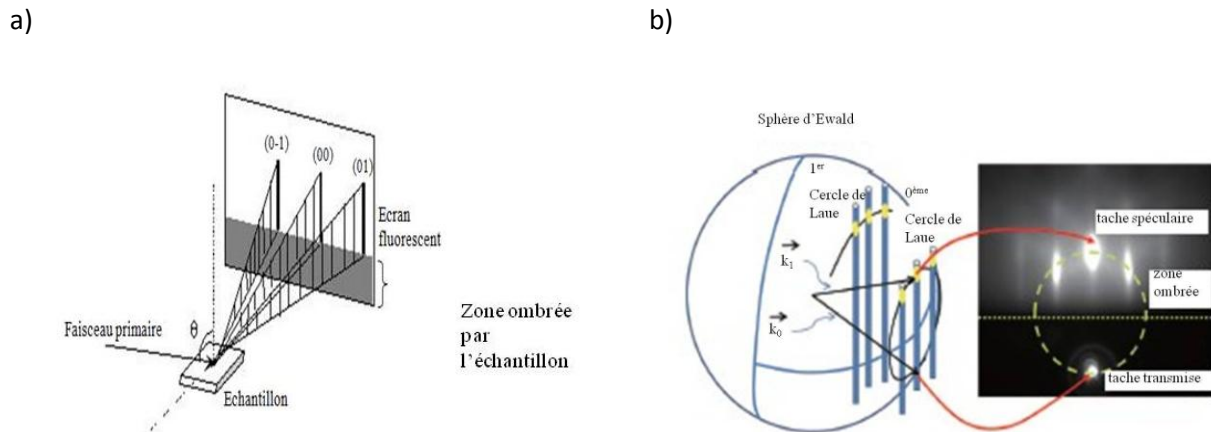


Figure II-11 : a) Schéma de principe du RHEED ; b) Représentation de la sphère d'Ewald avec le premier cercle représentant la tache spéculaire et le second cercle issu de la première diffraction. A droite, un diagramme de diffraction RHEED [Li13].

La distance entre deux raies est directement proportionnelle à l'inverse du paramètre de maille de surface dans la direction perpendiculaire au faisceau incident. Le coefficient de proportionnalité dépend des conditions de projection du faisceau, i.e. de la géométrie de l'installation.

2.2.2. Analyse de diagramme RHEED

À partir d'un diagramme de diffraction RHEED, on peut obtenir des informations qualitatives sur la morphologie de la surface de l'échantillon, telles que la qualité cristalline, le mode de croissance, la vitesse de croissance et les reconstructions de surface. Pour faciliter la compréhension, nous allons présenter les cas les plus couramment observés (Fig. II-12).

L'information qui nous intéresse en premier lieu concerne la cristallinité de la surface de l'échantillon, c'est-à-dire celle du substrat avant croissance et celle de la couche épitaxiée durant la croissance. Pour les matériaux amorphes avec un arrangement atomique sans ordre à longue distance, le diagramme RHEED est diffus.

Une croissance polycristalline est définie comme une adjonction de domaines monocristallins désorientés les uns par rapport aux autres. Le diagramme d'une couche polycristalline est caractérisé par l'apparition d'anneaux de Debye-Scherrer sur l'écran (Fig. II-12b). Le diagramme RHEED d'une couche 2D idéale est un diagramme de points très fins placés sur des demi-cercles (zones de Laue). En pratique la monochromaticité imparfaite du faisceau d'électrons donne à la sphère d'Ewald une

certaine épaisseur. L'intersection des tiges avec cette sphère conduit à un diagramme de diffraction constitué de taches fines plus ou moins étirées placées sur des demi-cercles (Fig. II-12c, Fig. II-11b). En raison du désordre de surface et en particulier de la rugosité de la surface de l'échantillon, il existe aussi un élargissement des tiges du réseau réciproque. Comme la sphère d'Ewald possède un très grand rayon, la longueur des bâtonnets peut devenir suffisamment grande pour que leur projection sur l'écran soit un ensemble de lignes parallèles, plus ou moins épaisses suivant la qualité de la surface (Fig. II-12d). Si la surface de l'échantillon présente des îlots, les électrons ne sont plus réfléchis par la surface mais transmis à travers les îlots. Il en découle une nouvelle interférence de type volumique avec les plans denses du cristal. Ainsi le réseau réciproque d'un cristal 3D étant constitué de nœuds, son intersection avec la sphère d'Ewald donne alors un diagramme de taches (taches de Bragg). Ces taches additionnent l'intensité des raies observées sur la surface plane. Dès le moment où des plans cristallins d'orientation différente de l'orientation initiale du substrat se créent sur la surface, alors les taches s'allongent selon des directions dont l'orientation est propre à ces nouveaux plans cristallins (Fig. II-12e).

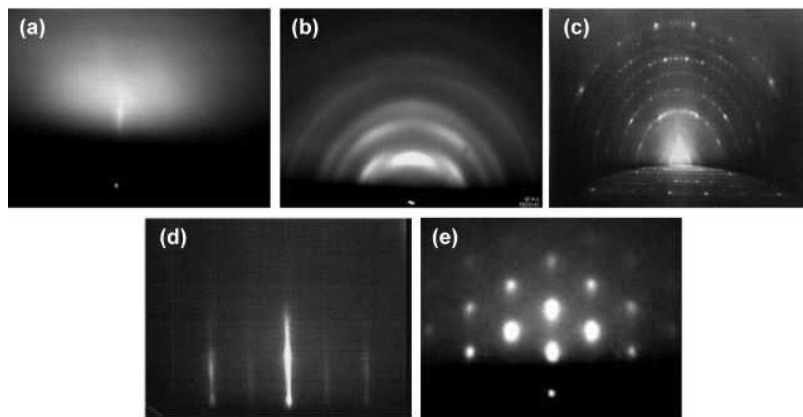


Figure II-12 : Diagrammes de diffraction : (a) couche amorphe ; (b) couche polycristalline ; (c) surface 2D quasi idéale ; (d) surface 2D lisse ; (e) surface 3D [Gaillard05].

Grâce à sa géométrie, le RHEED permet de suivre l'évolution de la structure cristallographique au cours de la croissance. Pour une croissance épitaxiale, nous pouvons déterminer la vitesse de la croissance du dépôt grâce aux oscillations d'intensité observées dans le cas d'une croissance bidimensionnelle (Fig. II-13). L'interprétation la plus simple de ces oscillations est liée à la variation de la réflectivité du substrat : l'intensité est maximale chaque fois qu'une couche est complète, ce qui permet de compter les couches et de déterminer la vitesse de dépôt.

3. Spectroscopie Auger (AES)

3.1. Introduction

L'effet électronique mis en évidence par Pierre Auger [Auger25, Auger75] est un processus d'auto-ionisation des atomes, qui conduit à l'émission d'un électron, dit électron Auger. Cette méthode permet de déterminer la nature des atomes situés à la surface d'un corps cristallin ou amorphe et de préciser la nature de leurs liaisons. Dans notre cas l'échantillon est monocristallin et on associe souvent les études Auger à celles de DEL, ce qui permet d'avoir en plus des renseignements sur la structure de la surface.

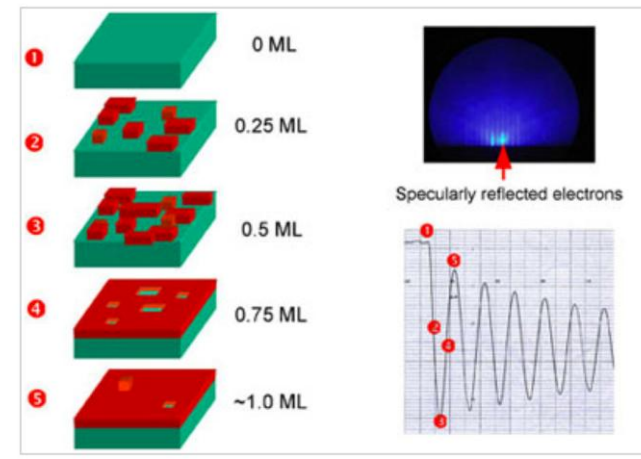


Figure II-13 : à gauche, évolution de la croissance sur le substrat; en haut à droite, cliché de diffraction; en bas à droite évolution dans le temps des oscillations RHEED.

3.2. Principe

Lorsqu'un électron du faisceau primaire entre en collision avec un atome de l'échantillon, un électron d'un niveau de cœur peut être éjecté. Il en résulte une réorganisation du nuage électronique de l'atome excité par deux processus de relaxation : un processus radiatif (émission X) et un processus non radiatif (émission Auger). La désexcitation d'un niveau de cœur (par exemple K, Fig. II-14a) par le processus non radiatif consiste à combler le niveau interne par un électron du niveau supérieur (L_1 dans la Fig. II-14a) ou de la bande de valence (Fig. II-14d). L'énergie ainsi disponible sert à éjecter un autre électron d'un niveau moins lié (par exemple L_2 dans la Fig. II-14a).

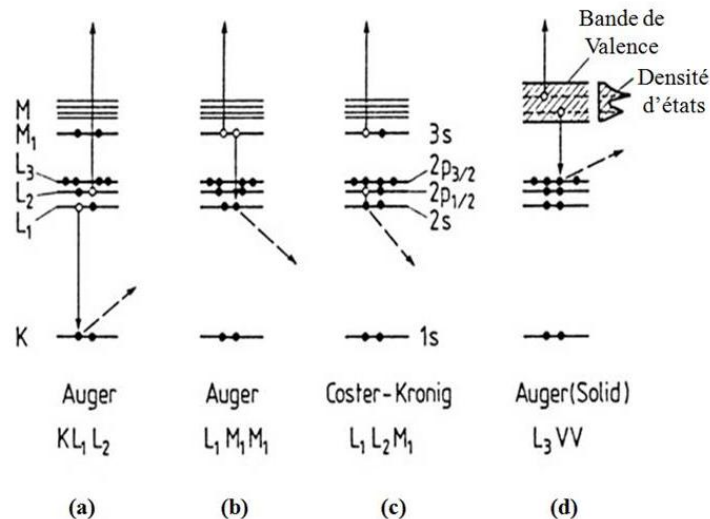


Figure II-14 : a-d Des processus Auger possibles. L'électron primaire produit un état initial trou dans un niveau de cœur et l'électron s'échappant est indiqué par une flèche pointillée; un autre électron est désexcité à partir d'un niveau supérieur du niveau de cœur (a,b,c) et de la bande de valence d'un solide (d). La désexcitation en énergie est alors transmise vers un troisième électron, qui quittera le système comme étant un électron Auger [Lüth10].

L'énergie cinétique de l'électron Auger émis ne dépend pas de l'énergie des électrons primaires mais uniquement des énergies des niveaux électroniques mis en jeu par la transition. Empiriquement, on peut écrire [Chung70] :

$$E_{KL_1L_2}^Z = E_K^Z - E_{L_1}^Z - E_{L_2}^Z - \Delta E(L_1L_2)$$

où $\Delta E(L_1L_2)$ est le terme correctif causé par les effets de relaxation de plusieurs électrons et Z est le numéro atomique :

$$\Delta E(L_1L_2) = \frac{1}{2} (E_{L_2}^{Z+1} - E_{L_2}^Z + E_{L_1}^{Z+1} - E_{L_1}^Z)$$

L'étude des spectres Auger de basse énergie rend cette technique adaptée à l'étude des surfaces. L'identification des différents éléments chimiques peut être réalisée en comparant les énergies Auger mesurées avec celles répertoriées dans les tables [Davis76].

3.3. Traitement du signal lors de l'analyse AES

Pour mesurer les électrons Auger, on utilise souvent le dispositif d'optique électronique de la diffraction d'électrons lents lequel peut être utilisé comme un analyseur non dispersif à potentiel retardateur (Fig. II-15). Le potentiel retardateur V_r auquel est superposé une tension alternative v , est appliqué sur la grille G_2 . Puis le courant est filtré et collecté par l'écran, puis traité par un amplificateur à détection synchrone (lock-in). Dans un appareil à 4 grilles, on applique le potentiel retardateur sur les grilles G_2 et G_3 . Ce processus de différenciation électronique utilisé permet d'obtenir directement la courbe de distribution de l'énergie $N(E)$ ou sa dérivée première $\frac{dN(E)}{dE}$.

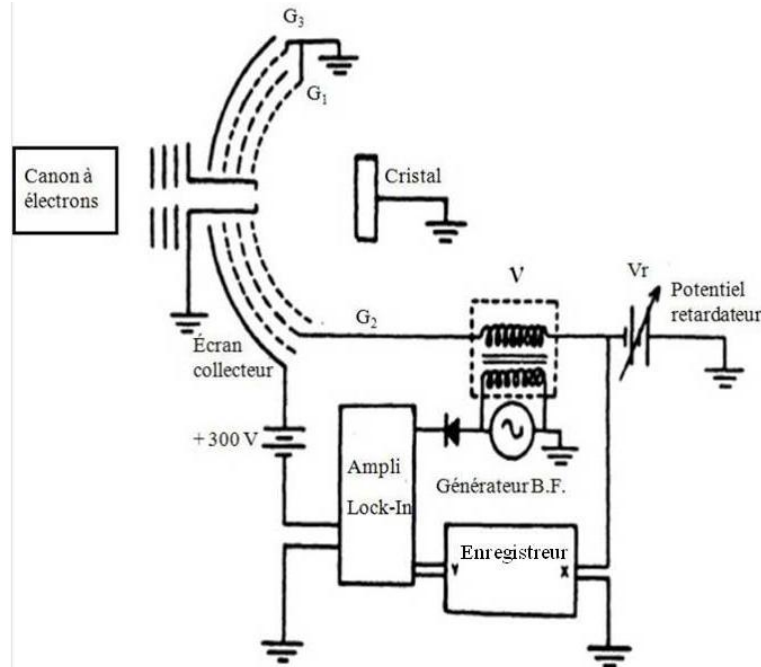


Figure II-15 : Schéma de l'optique électronique d'un diffractomètre d'électrons lents utilisé en analyse Auger à potentiel retardateur [Burggraf76].

3.4. Intensité du signal Auger

Si l'énergie cinétique de l'électron Auger nous permet d'identifier l'élément présent sur la surface, son intensité permet la quantification de cet élément. L'expression analytique de l'intensité est en général complexe ; elle dépend d'un certain nombre de paramètres physiques, géométriques et expérimentaux.

Pendant l'expérience, on suit l'évolution de l'intensité (intégrale) d'un pic Auger corrigée par le facteur de sensibilité qui tient compte des éléments de matrice de la transition. Dans le traitement de nos spectres, nous avons utilisé l'intensité de la dérivée des pics Auger. Le suivi du comportement de cette intensité peut nous renseigner sur la cinétique de la croissance d'un élément et permet d'évaluer son épaisseur. Nous présentons dans la Fig. II-16 les allures de la variation de l'intensité Auger pour trois types de croissance.

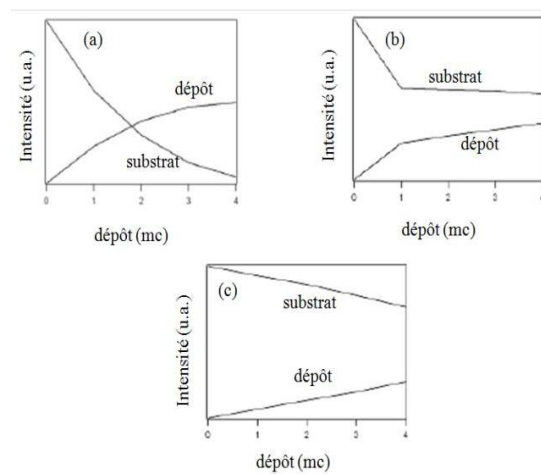


Figure II-16 : Variation de l'intensité des signaux Auger en fonction de l'épaisseur du matériau déposé sur un substrat pour les trois modes de croissance : (a) Frank-Van-Der Merwe (couche par couche) ; (b) Stranski-Krastanov (première couche + îlots) ; (c) Volmer-Weber (îlots) [Ossicini85].

Chapitre III - Bi/InAs(100)

3.1. Elaboration et caractérisation des échantillons

3.1.1. Surface de InAs(100)

La préparation de la surface propre de InAs nécessite plusieurs cycles de bombardement ionique et des recuits. Nous avons utilisé des ions Ar^+ à l'énergie de 800 eV et la surface a été recuite à $\sim 400^\circ\text{C}$. Le bombardement est effectué pendant 30 minutes et le recuit dure 45–60 minutes. Cette méthode de préparation conduit à une reconstruction $(4\times 2)\text{-c}(8\times 2)$. En général, cette préparation comporte aussi le chauffage de l'échantillon (à $320\text{--}400^\circ\text{C}$) pendant le bombardement ionique [De Padova03a, Szamota-Leandersson09, Ahola-Tuomi11].

Nous avons pu employer cette méthode dans notre laboratoire, mais pendant les mesures avec le rayonnement synchrotron à Elettra, sur la ligne APE, le chauffage de l'échantillon pendant le bombardement ionique n'était pas disponible. Malgré ce fait, nous avons obtenu des clichés de DEL (et les spectres de photoémission) comparables à nos mesures au laboratoire et à la littérature, comme le montre la Fig. III-1. Nous considérons donc que les deux approches sont équivalentes.

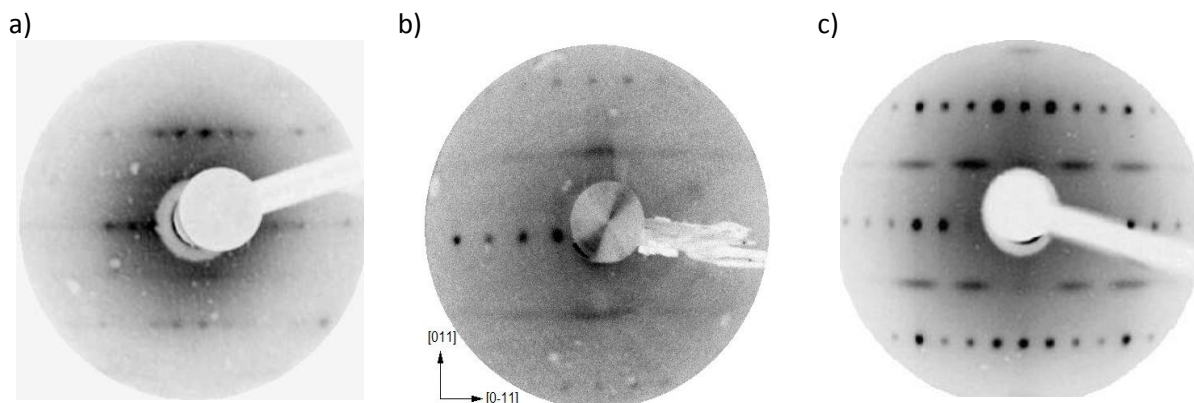


Figure III-1 : Cliché DEL de la surface propre InAs(100) mesurée : a) au laboratoire (énergie des électrons $E=42\text{ eV}$) ; b) sur la ligne APE d'Elettra ($E=20\text{ eV}$) ; c) cliché pris de la littérature [Szamota-Leandersson09] ($E=64\text{ eV}$).

On constate que dans la littérature il y a une dispersion de valeurs des températures de traitement d'échantillon. Par exemple, dans la publication [Ahola-Tuomi11] la température de recuit annoncée est de 470°C ; elle est seulement de 400°C dans [Szamota-Leandersson09] et pourtant les deux publications donnent des clichés de DEL tout à fait comparables. Il est important de remarquer ici que cette valeur (mais aussi d'autres valeurs liées aux conditions expérimentales) peut fortement dépendre de la façon dont les mesures sont effectuées. Pour cette raison, dans notre laboratoire, nous avons effectué un étalonnage en température de notre porte-échantillon et de l'échantillon (Fig. III-2). L'échantillon est fixé sur une plaque en molybdène ; le chauffage de l'échantillon se fait donc par conduction. Les mesures de la température se font avec un pyromètre optique (IMPAC) ; l'émissivité a été choisie à $\epsilon = 0,33$. Ce pyromètre permet de mesurer les températures à partir de 300°C . La Fig. III-2 met en évidence le gradient de température entre les surfaces de substrat et l'échantillon dont il faudra tenir compte. Afin d'avoir des mesures les plus reproductibles, toutes les croissances ont été réalisées avec la même plaque de molybdène. Evidemment, un léger changement de la forme ou de l'épaisseur de cette plaque peut induire les températures réelles à osciller d'une dizaine de degrés.

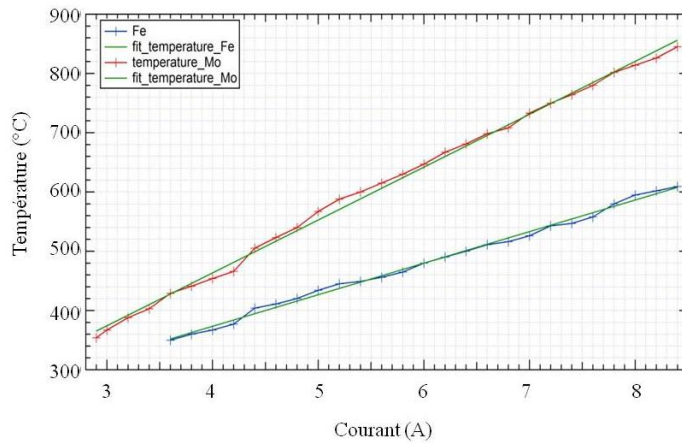


Figure III-2 : Courbe d'étalonnage d'un échantillon de fer (Fe) et du porte-échantillon en molybdène utilisé au laboratoire.

3.1.2. Dépôt de Bi

La détermination de la vitesse de dépôt de Bi dans nos expériences est en général effectuée par une microbalance à quartz. Pour la surface InAs(100) la connaissance de la quantité exacte de Bi déposée a moins d'importance car, après le dépôt, la surface est recuite pour former les nano-lignes de Bi et l'excédent de Bi est évaporé.

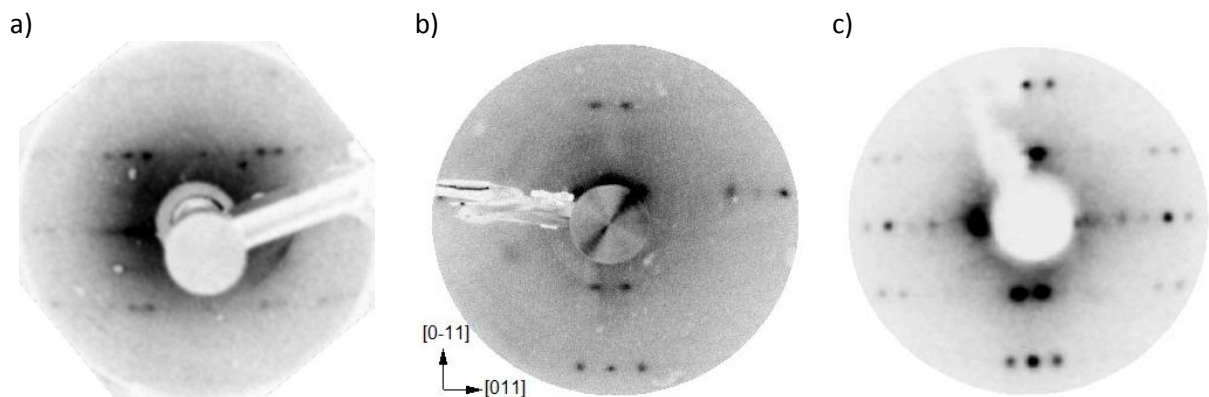


Figure III-3 : Clichés DEL de la surface de Bi/InAs(100) après le recuit. On observe une reconstruction (2x6). Mesure effectuées : a) au LPMS ($E=64$ eV ; b) sur la ligne APE d'Elettra ($E=23$ eV) ; c) cliché pris de la littérature [Ahola-Tuomi11] ($E=44$ eV).

Dans chaque expérience nous avons déposé quelques monocouches de Bi. Pour obtenir une bonne qualité de la reconstruction (2x6), il est important d'effectuer les recuits de longue durée. À Elettra un recuit progressif a été réparti suivant trois tranches de 30 min à trois différentes températures, à 250°C, puis à 275°C et enfin à 300°C.

Après le recuit le cliché de diffraction tourne de 90° par rapport au cliché de la surface InAs(100) (4x2). C'est la preuve de la formation de nano-lignes de Bi [Szamota-Leandersson09, Ahola-Tuomi11]. La Fig. III-3 montre les clichés des échantillons préparés au laboratoire (a) et sur la ligne APE à Elettra (b). Nos surfaces peuvent être favorablement comparées à la littérature [Szamota-Leandersson09] comme on le voit sur la Fig. III-3 (c).

Pour caractériser le dépôt de Bi au laboratoire, nous avons utilisé la spectroscopie Auger. Comme on l'a vu, l'analyse Auger permet de vérifier la composition chimique de la surface. Nous avons utilisé cette technique seulement dans notre laboratoire où la photoémission n'est pas disponible.

Un exemple d'étude est montré dans la Fig. III-4 où nous avons enregistré les transitions Auger Bi $N_{7.5}O_{4.5}$ (énergie autour de 110 eV [McGilp77]) et In $M_{4.5}N_{4.5}$ (énergie aux alentours de 400 eV [Ghaffour11]). L'absence du pic de carbone à 280 eV confirme la bonne préparation de la surface. Les spectres ont été enregistrés après dépôt de Bi sur la surface (100) suivi de recuits à 300° et 400°C. Comme on pouvait s'y attendre, la quantité de bismuth diminue. À 400°C, on s'attend à une évaporation de Bi. Cette étude montre la persistance du signal de Bi malgré un recuit prolongé à cette température et malgré le fait que le cliché DEL témoigne d'une reconstruction 4x2, caractéristique de la surface InAs(100) propre. Cela conduit à la conclusion qu'une partie des atomes de Bi diffuse dans le volume de l'échantillon.

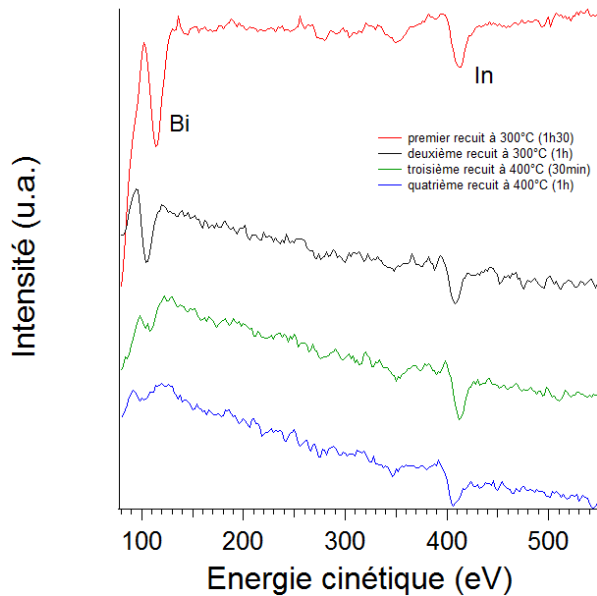


Figure III-4 : Evolution des spectres Auger en fonction des recuits successifs.

3.2. Spectroscopie des niveaux de cœur

3.2.1. Introduction

L'énergie de liaison d'un électron d'un niveau de cœur est influencée par l'environnement chimique de l'atome qui le contient. Dans le solide, les orbitales des électrons les plus externes se recouvrent pour former des bandes. Les niveaux de cœur ont une extension spatiale faible, par conséquent ils ne se recouvrent pas. Lorsqu'un atome change de liaison dans le solide, en surface, ou en interface, il en résulte une modification de l'écrantage pour les électrons internes, entraînant une variation de leur énergie de liaison, ce qu'on appelle un déplacement chimique. Il nous renseigne sur la nature des liaisons entre atomes et, d'une façon indirecte, sur la structure atomique [Briggs03, Hüfner05].

La forme et la largeur de l'émission de photoélectron sont déterminées par plusieurs facteurs. La forme intrinsèque du spectre est une lorentzienne. Sa largeur en énergie, ΔE , mesurée à mi-hauteur, peut être vue comme une conséquence du principe d'incertitude de Heisenberg :

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$$

où Δt est la durée de vie d'un état atomique excité.

La largeur totale d'un spectre est déterminée par un ensemble de contributions comme les phonons, les imperfections du cristal, la largeur en énergie du rayonnement d'excitation et la résolution de l'analyseur.

Pour la fin de ce paragraphe, nous donnons, dans la Table III-1, la température de fusion et l'électronégativité de In, As et Bi. En particulier, on peut constater que Bi s'évapore vers 400°C, tandis que As se sublime au voisinage de 250°C [Szamota-Leandersson11, Tereschenko09, Ahola-Tuomi11, Szamota-Leandersson09].

L'information sur l'électronégativité est une indication qualitative sur les interactions à la surface de l'échantillon.

Elément	In	As	Bi
Temp. de fusion (°C)	156	817	271
Electronégativité (échelle de Pauling)	1,78	2,18	1,9

Table III-1: La température de fusion de In, As et Bi et leur électronégativité [Pauling39]

3.2.2. Simulation des spectres : approche mathématique

Pour la simulation des spectres, nous avons utilisé le Multi-peak Fit Package du logiciel Igor. Le calcul du spectre simulé est basé sur la méthode des moindres carrés. Les spectres sont d'abord normalisés à leur maximum. Nous avons simulé le fond continu dû aux électrons secondaires par une fonction linéaire (Fig. III-5). Ce fond a été systématiquement soustrait des spectres avant la simulation. Utiliser une autre forme pour les électrons inélastiques, comme, par exemple, l'approche de Shirley [Shirley72], serait fondamentalement plus juste, mais l'avantage de la fonction linéaire est la simplicité de l'utilisation. Dans notre cas, le fond linéaire donne des résultats suffisamment précis.

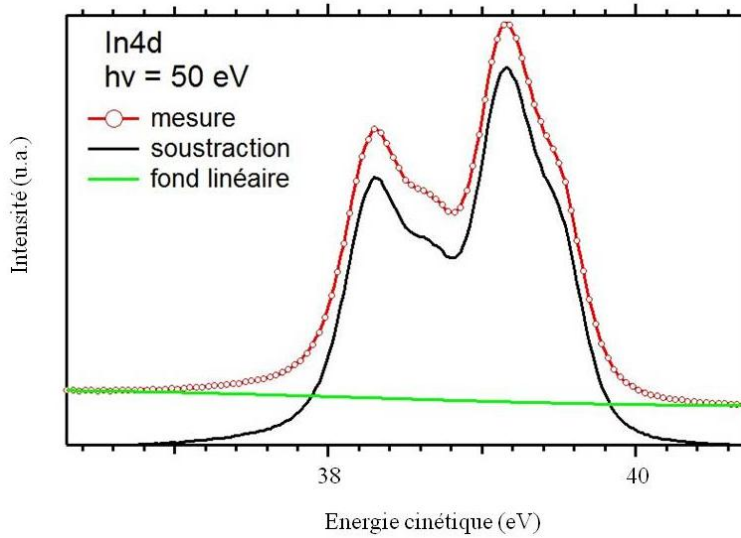


Figure III-5: Première étape d'ajustement de la courbe par la soustraction du fond linéaire.

Le logiciel permet de calculer, pour chaque composante du spectre, la fonction de Voigt $V(x)$ [Varekamp96, Wang00], qui résulte du produit de convolution entre une fonction gaussienne $G(x)$ et une fonction lorentzienne $L(x)$.

$$V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(y)L(y-x)dy$$

où

$$G(x) = H_G \exp\left(-\left(\frac{x-x_0}{\sigma}\right)^2 (4\ln(2))\right) \quad \text{et} \quad L(x) = \frac{H_L}{1 + 4\left(\frac{x-x_0}{\Delta}\right)^2}$$

H_G est la valeur maximale de la fonction gaussienne en x_0 ; H_L celle de la fonction lorentzienne $L(x)$ en x_0 ; σ est la largeur à mi-hauteur de la gaussienne. Cette largeur traduit la résolution expérimentale (source et analyse), ainsi que d'autres phénomènes contribuant à l'élargissement du pic de photoémission tels que les vibrations thermiques, la rugosité de la surface, ... ; Δ est la largeur à mi-hauteur de la lorentzienne et correspond à la durée de vie du trou créé par le processus de photoémission.

La fonction de Voigt, $V(x)$, qui ne peut pas s'exprimer analytiquement, est calculée numériquement. Le programme nécessite une entrée de divers paramètres de simulation comme une estimation des positions des pics (E_c), de la largeur de la gaussienne (σ), de la largeur de la lorentzienne (Δ), de la séparation spin-orbite et du rapport de branchement entre les pics correspondants.

3.2.3. Simulation des niveaux de cœur mesurés

3.2.3.1. Surface InAs(100) (4x2)

La surface propre InAs(100) est la surface de départ pour l'évaporation de Bi et la création de lignes de Bi. Pour contrôler la qualité de cette surface, nous avons mesuré seulement les niveaux In 4d et comparé avec la littérature. Il faut remarquer que notre objectif n'est pas d'améliorer l'analyse de

cette surface, mais de s'assurer que le substrat de départ est de bonne qualité. La surface InAs(100) a été beaucoup étudiée dans la littérature.

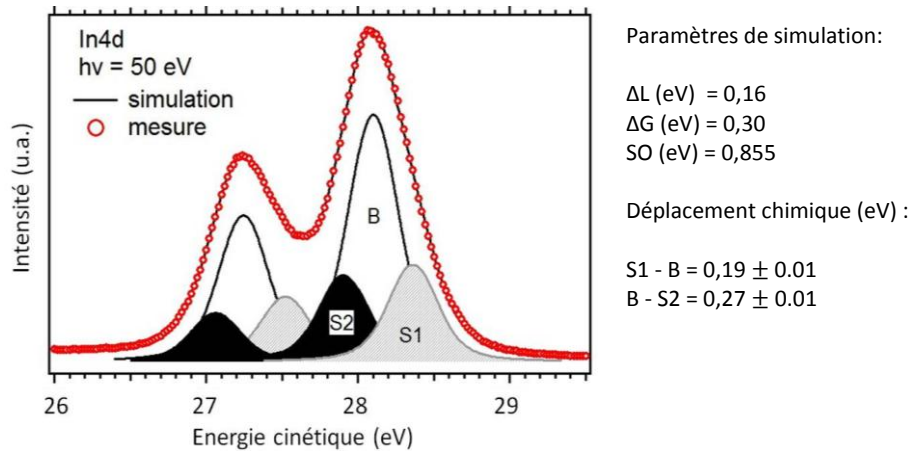


Figure III-6 : Niveaux de cœur In 4d de la surface propre InAs(100)-(4x2).

Nos mesures des niveaux de cœur In 4d de la surface propre InAs(100) avec la reconstruction (4x2) sont en bon accord avec la littérature [De Padova01, Aureli05, Laukkanen05b]. La simulation du spectre doit inclure deux états de surface de part et d'autre du niveau de volume. L'existence des états de surface a été prouvée d'une façon indépendante en comparant des spectres à différents angles d'émission d'électrons, pour faire apparaître des effets de photo-diffraction [De Padova01].

La largeur de la lorentzienne dans nos simulations (0,16 eV) est proche des valeurs publiées. La largeur de la gaussienne dépend de la résolution expérimentale et aussi de la qualité de la surface. La valeur (0,30 eV) que nous avons utilisée témoigne que notre surface est bien préparée.

La position de la composante de surface S1 ne varie pas avec le mode de préparation et notre valeur est en très bon accord avec celles de la littérature. Pour les surfaces préparées par épitaxie, le déplacement de la composante S2 par rapport à la composante de volume peut augmenter légèrement [Aureli05]. Le déplacement de S2 dans notre simulation est conforme aux surfaces préparées par le bombardement ionique.

Afin de comprendre l'origine des composantes S1 et S2, on doit se référer au modèle atomique théorique le plus récent et admis pour cette structure (4x2) à la surface InAs(001), qui est le modèle $\zeta(4x2)$ [Miwa03]. Ce modèle est constitué par une dimère In dans le premier plan atomique de la bicouche, et de deux dimères In longeant le second plan de la bicouche. Au regard de la maille de surface $\zeta(4x2)$, il y a 4 atomes In liés triplement aux atomes As, ainsi que 6 atomes In dimérisés dans la première et deuxième bicouche (voir Fig. I-9).

En définitive, la composante S2 dans notre expérience correspond à l'atome In relié triplement aux atomes As, tandis que la composante S1 est attribuée aux dimères In de cette bicouche.

3.2.3.2. Surface Bi/InAs(100)

L'interface Bi/InAs(100) a été assez peu étudiée. Seulement deux groupes en rapportent des mesures, qui ont été toutes réalisées à MAX-lab. Dans les deux cas, l'interface est formée sur la surface riche en indium, reconstruite, donc (4x2)/c(8x2).

Il apparaît que l'interface est très complexe. Malgré le fait que le bismuth réagisse très faiblement avec les surfaces des composés III-V, en particulier avec InAs, il forme une grande variété de reconstructions qui dépendent d'une façon subtile de la température de recuit.

Dans la première étude de cette interface [Ahola-Tuomi08], des images STM et des clichés DEL apportent une évidence de la formation de nano-lignes de Bi. Pour les obtenir, la surface doit être recuite à 250°C après le dépôt de quelques monocouches de Bi. Suite à ce traitement, la diffraction d'électrons lents montre une reconstruction (2x6). Les nano-lignes ainsi formées sont séparées de 4,3 nm, ce qui représente 10 fois la distance de la maille de surface de InAs(100)(1x1) (0,43 nm). Il est proposé que les nano-lignes soient formées de deux chaînes parallèles de Bi contenant des dimères de Bi adjacents, eux aussi parallèles à la chaîne. D'après le modèle proposé dans [Ahola-Tuomi11], la surface entre les nano-lignes est couverte d'une monocouche de Bi. Des recuits à plus hautes températures entraînent la désorption du bismuth.

Il y a quelques désaccords dans l'interprétation et dans la préparation entre les deux groupes expérimentaux. Le recuit ne semble pas nécessaire pour obtenir la reconstruction (2x6) : celle-ci apparaît tout de suite après le dépôt [Ahola-Tuomi11]. Contrairement à ce résultat, le dépôt de 3,5 MC de Bi résulte en une reconstruction (4x1)/(1x3) avec des taches de diffraction diffuses [Szamota-Leandersson09].

Ceci montre que les différences d'énergie entre les reconstructions sont très faibles. Dans cette deuxième étude, la configuration expérimentale est probablement telle que la chaleur apportée par l'évaporateur est suffisante pour induire l'organisation des atomes de Bi.

Dans le même temps, les images de STM prouvent que la reconstruction (2x6), quand elle est obtenue sans le recuit, est en fait une empreinte moyenne d'une surface assez désordonnée, formée de structures en forme de méandres [Ahola-Tuomi08].

À ce jour, la dernière étude de cette interface [Ahola-Tuomi11] montre une plus grande complexité de l'interface. Avec les recuits à 250°C pendant quelques heures, la reconstruction (2x6) évolue vers (2x1), ce qui, en incluant les nano-lignes, constitue en fait une reconstruction (2x10). Les auteurs reconnaissent implicitement que la reconstruction (2x1) est probablement plus compliquée, car il y a des taches de diffraction « non résolues » [Ahola-Tuomi11]. Il a été spéculé que cette reconstruction (2x6) était visible au-delà d'une épaisseur de 2 MC Bi et qu'une MC suffisait à donner une structure (2x1) suivant laquelle les atomes Bi formaient des dimères dans la direction [0-11]. De plus, la deuxième couche est propice à la création des nano-lignes de Bi, donnant ainsi cette reconstruction (2x10).

Un recuit à 480°C entraîne la désorption de tout le bismuth et la surface retrouve la reconstruction (4x2)/c(8x2) de la surface propre InAs(100).

Dans notre expérience, après des recuits, nous avons clairement obtenu la reconstruction (2x6) (Fig. III-3) ; toutefois nous n'avons pas pris de clichés de diffraction sur la surface Bi/InAs(100) (2x1).

Malgré la complexité de l'interface et malgré quelques divergences dans l'interprétation de la structure atomique, il est rassurant que les spectres de niveaux de cœur et leur analyse soit cohérente dans les deux études publiées.

Niveaux In 4d

Les spectres de photoémission In 4d et leurs simulations après le dépôt du bismuth et après le recuit sont montrés dans les Figs. III-7 à III-10. On peut constater que le recuit induit un épaulement plus

prononcé à plus haute énergie cinétique, ce qui a été également observé en littérature ; mais ce phénomène reste controversé au regard de la préparation de surface de l'échantillon, de la calibration du taux d'évaporation de Bi, aux températures de recuit, et de la coexistence de phase (2x6) et (2x1) [Ahola-Tuomi11].

Une analyse plus détaillée montre que le dépôt du Bi fait apparaître un épaulement autour de l'énergie cinétique 14,3 eV (Fig. III-7). Cet épaulement est plus marqué après le recuit (Fig. III-8 et 9). La simulation révèle trois composantes, comme pour la surface propre InAs(100). B étant la composante de volume, S1 correspond aux dimères existant sur la surface propre InAs(100), mais qui survivent sous la couche de Bi. Pour la composante S2, les atomes In relient les atomes de Bi ou les dimères Bi situés dans la deuxième couche. L'épaulement dans le spectre In 4d à plus haute énergie cinétique est attribué aux atomes In qui se lient avec les dimères Bi de la première couche.

Il faut noter que nos données d'ajustement (Table III-2) concordent assez bien avec la littérature [Ahola-Tuomi11].

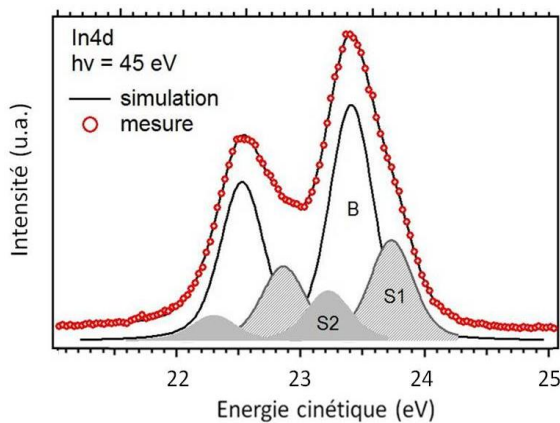


Figure III-7 : Spectre In 4d de la surface Bi/InAs(100) après le dépôt de Bi et sans recuit.

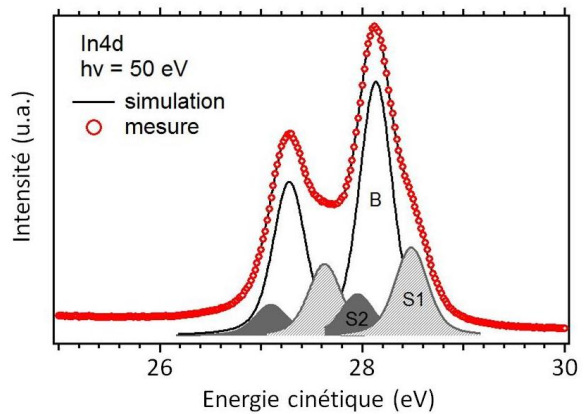


Figure III-8 : Spectre In 4d de la surface Bi/InAs(100) mesuré après un recuit à 303° C. L'énergie de photon est de 50 eV.

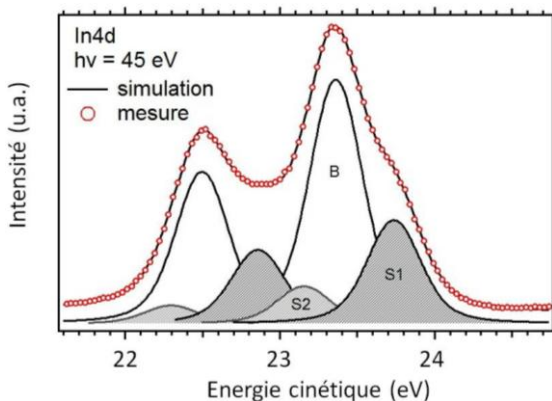


Figure III-9 : Spectre In 4d de la surface Bi/InAs(100) après recuit présentant une reconstruction (2x6).

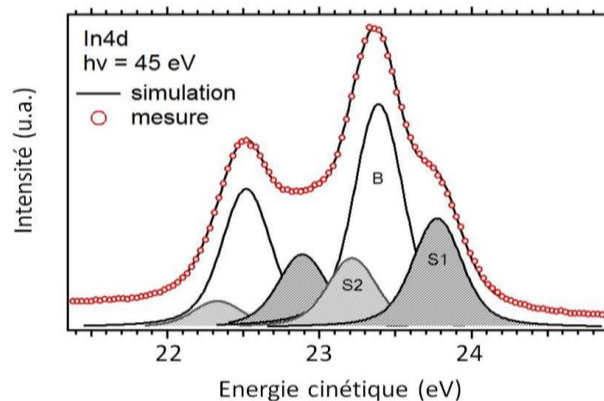


Figure III-10 : Le même spectre que sur la Fig. III-9, ici mesuré à la température de 50 K.

Niveaux Bi 5d

On remarque que les niveaux de cœur de Bi 5d subissent des modifications après le recuit (Table III-3). Nos mesures sont en parfait accord avec les données publiées.

D'après un calcul théorique, le modèle atomique le plus stable énergétiquement pour la reconstruction avec les nano-lignes est composé d'une MC de Bi avec des dimères Bi-Bi symétriques [Laukkanen08, Punkkinen08]. Par conséquent, à l'origine de la composante S1 (Fig. III-11) sont les dimères Bi. La composante S2* dépend de la préparation et son déplacement de 0,29 eV par rapport à S1 correspond à la coexistence d'une autre phase (2x1) avec la structure Bi-Bi.

Après la formation des nano-lignes la composante S2* disparaît au détriment de S2 qui est attribuée aux liaisons dimères Bi voisines situées aussi dans la première couche atomique (Figs. III-12 à 14). La composante S3 est issue des atomes Bi positionnés dans la seconde couche qui sont placés sous les lignes de dimères Bi.

Figure	Paramètre (eV)	In 4d			
		Déplacement chimique	Largeur de Gauss	Largeur de Lorentz	SO
7		$S_1 - B = 0,33$ $B - S_2 = 0,20$	0,32	0,16	0,860
8		$S_1 - B = 0,35$ $B - S_2 = 0,18$	0,29	0,16	0,855
9		$S_1 - B = 0,37$ $B - S_2 = 0,20$	0,32	0,16	0,860
10		$S_1 - B = 0,37$ $B - S_2 = 0,18$	0,29	0,16	0,870
Table III-2 : Paramètres de simulation des spectres des niveaux de cœur In 4d.					

Les mesures STM montrent que la surface de reconstruction (2x6) comporte des lignes de Bi sinueuses. C'est uniquement après des recuits de longues durées à température de 250°C on observe la reconstruction (2x1) laquelle se transforme en (2x10) en recuisant à des températures plus élevées [Ahola-Tuomi08, Ahola-Tuomi11].

Ici encore, nous remarquons qu'après recuit un épaulement majeur se manifeste sur les doublets, ce qui est caractéristique de l'émergence des nano-lignes de Bi en surface [Ahola-Tuomi11].

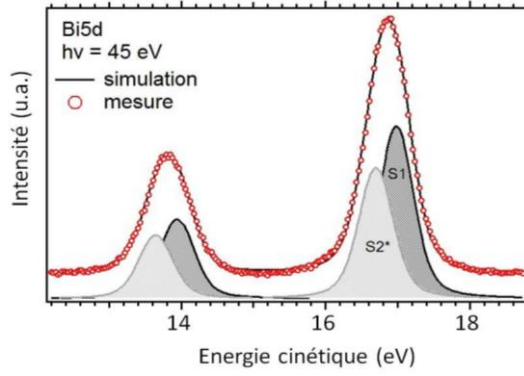


Figure III-11 : Spectre Bi 5d de la surface Bi/InAs(100) sans recuit .

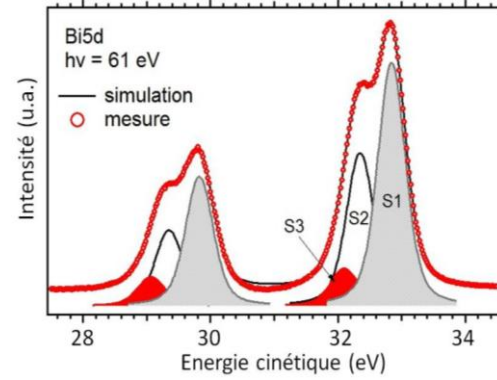


Figure III-12 : Spectre Bi 5d de la surface Bi/InAs(100) après recuit. L'énergie de photons est de 61 eV.

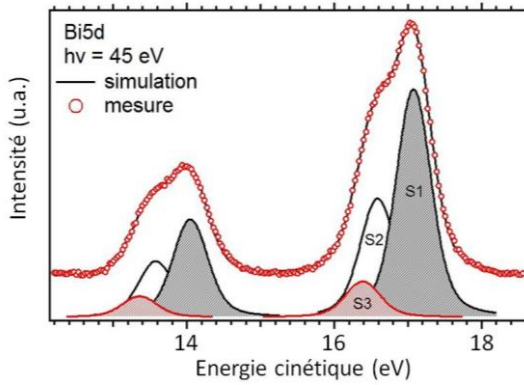


Figure III-13 : Spectre Bi 5d de la surface Bi/InAs(100) après recuit. La diffraction d'électrons donne la reconstruction (2x6). L'énergie de photons est de 45 eV.

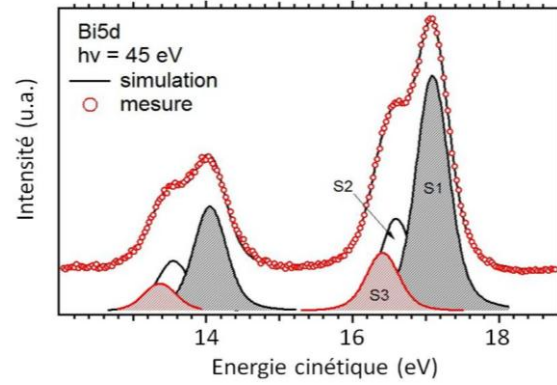


Figure III-14 : Le même spectre que sur la Fig. III-13, mais mesuré à 50 K.

		Bi 5d			
Figure	Paramètre (eV)	Déplacement chimique	Largeur de Gauss	Largeur de Lorentz	SO
11		$S_1 - S_2^* = 0,29$	0,45	0,20	3,04
12		$S_1 - S_2 = 0,44 \pm 0,02$ $S_1 - S_3 = 0,69 \pm 0,02$	0,40	0,20	3,02
13		$S_1 - S_2 = 0,47$ $S_1 - S_3 = 0,69$	0,45	0,20	3,04
14		$S_1 - S_2 = 0,50$ $S_1 - S_3 = 0,68$	0,42	0,20	3,04

Table III-3 : Paramètres de simulation des spectres des niveaux de cœur Bi 5d.

Niveaux **As 3d**

Quant aux niveaux de As 3d, les composantes concordent assez bien avec la littérature (Fig. III-15), hormis un transfert de charge faiblement différent de $\sim 0,04$ eV [Ahola-Tuomi11].

D'autre part, les niveaux de cœur As 3d restent inchangées pour les deux reconstructions (2x1) sans nano-lignes et (2x10), ce qui prouve que les atomes As n'interagissent pas avec le bismuth. En effet, le dépôt d'une MC Bi correspondrait d'après la littérature à l'apparition de (2x1) et au-delà d'1 MC, l'auto-organisation de nano-lignes Bi et la coexistence éventuelle de plusieurs phases. Par conséquent, même après dépôt de différentes épaisseurs de Bi, on note que les atomes As restent en volume et ne contribuent donc pas aux modifications en surface.

Néanmoins il existe une légère différence également notable en intensité entre les doublets $d_{3/2}$ des profils d'intensité (Fig. III-16).

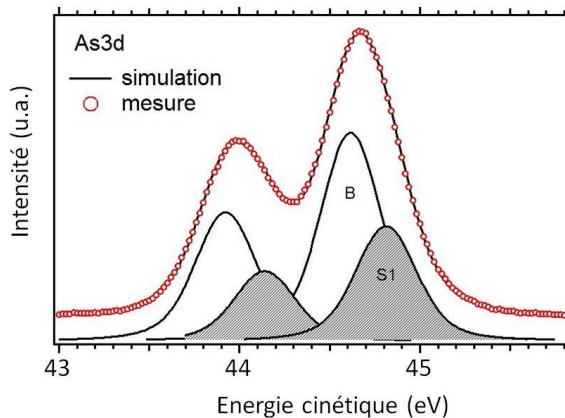


Figure III- 15 : Spectre As 3d après dépôt de 1 MC de Bi mesuré à l'énergie de photon de $h\nu = 90$ eV.

ΔL (eV) = 0,16

ΔG (eV) = 0,31

SO (eV) = 0,68

déplacement chimique (eV) : S1 - B = 0,21

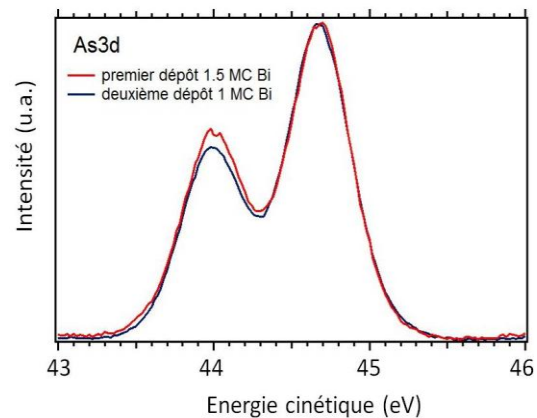


Figure III -16: Niveaux de cœur As 3d après un dépôt de 1,5 MC de Bi et recuit 1 h à 300°C (en rouge) et après un dépôt supplémentaire 1 MC de Bi, recuit 1 h à 300°C (en noir). Spectres mesurés à $h\nu = 90$ eV.

3.3 Spectroscopie des bandes de valence Bi/InAs(100)

3.3.1. Règles de sélection et configuration de l'expérience

Le photo-courant en ARPES dépend des règles de sélection déterminées par la parité des fonctions d'onde et par la polarisation de la lumière. Le faisceau de photons incident et la direction de détection des électrons émis constituent le plan d'incidence qu'on peut faire coïncider avec un plan miroir de la surface échantillon (Fig. III-17). L'état électronique initial peut être pair ou impair suivant la réflexion dans le plan miroir. La fonction d'onde d'un état final doit toujours être paire. L'orientation du champ électrique \mathbf{E} (ou du potentiel vecteur \mathbf{A}) des photons par rapport au plan d'incidence permet la détermination de la parité de l'état initial [Lüth10].

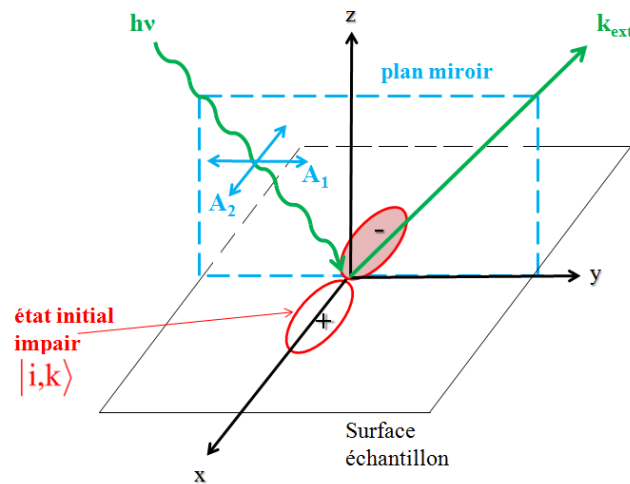


Figure III-17 : Symétrie dans une expérience de photoémission pour pouvoir utiliser les règles de sélection. La direction du rayonnement incident ($h\nu$) et la trajectoire des photoélectrons émis constituent le plan qu'on peut faire coïncider avec un plan miroir de la surface de l'échantillon [Lüth10].

3.3.2. Surface de InAs(100) (4x2) / c (8x2)

Tout d'abord nous présentons l'étude de la structure électronique de la bande de valence de la surface InAs(100). Les mesures ont été réalisées sur la ligne de lumière APE à Elettra, Trieste, Italie. Les échantillons étaient préparés in situ par bombardement ionique et recuit. La qualité cristalline et l'orientation des axes de symétrie étaient caractérisées par DEL. La majorité des spectres ont été enregistrés à la température ambiante, une partie à la température de l'hélium liquide. Nous avons travaillé avec une résolution expérimentale typique de 30 meV. La résolution angulaire a été ajustée à $0,85^\circ$ lors de l'intégration des profils de la BV. Il faut préciser que dans la littérature citée la résolution angulaire était de $\pm 1,2^\circ$ [Szamota-Leandersson09] et de 2° [Ahola-Tuomi11].

Cette surface a été déjà beaucoup étudiée, comme mentionné dans le Chapitre 1. Elle va nous servir comme de substrat de départ pour l'évaporation du bismuth et ensuite pour la préparation de nano-lignes de Bi. Pour contrôler la qualité de la surface, nos mesures sont donc comparées à celles de la littérature, notamment aux références [De Padova03a, De Padova03b]. Nous avons enregistré les spectres avec deux énergies de photons, 31 eV et à 61 eV, comme dans les deux références citées. Ces énergies ont la particularité d'exciter les résonances dans la bande de valence [De Padova03a, De Padova03b].

Après le recuit, la surface de InAs(100) est constituée de lignes auto-organisées d'atomes d'indium. Les lignes se propagent dans la direction [011] et sont distantes de 17 Å. Evidemment, cette anisotropie se reflète aussi dans la structure électronique ; les spectres de photoémission dépendent fortement de la polarisation de la lumière, c'est-à-dire de la l'orientation relative du vecteur \vec{E} et des chaînes. Les états de surface présentent un comportement quasi-unidimensionnel. Il est donc intéressant d'enregistrer les spectres de photoémission dans différentes configurations géométriques, en variant la direction de la polarisation linéaire des photons par rapport à la direction des lignes d'In.

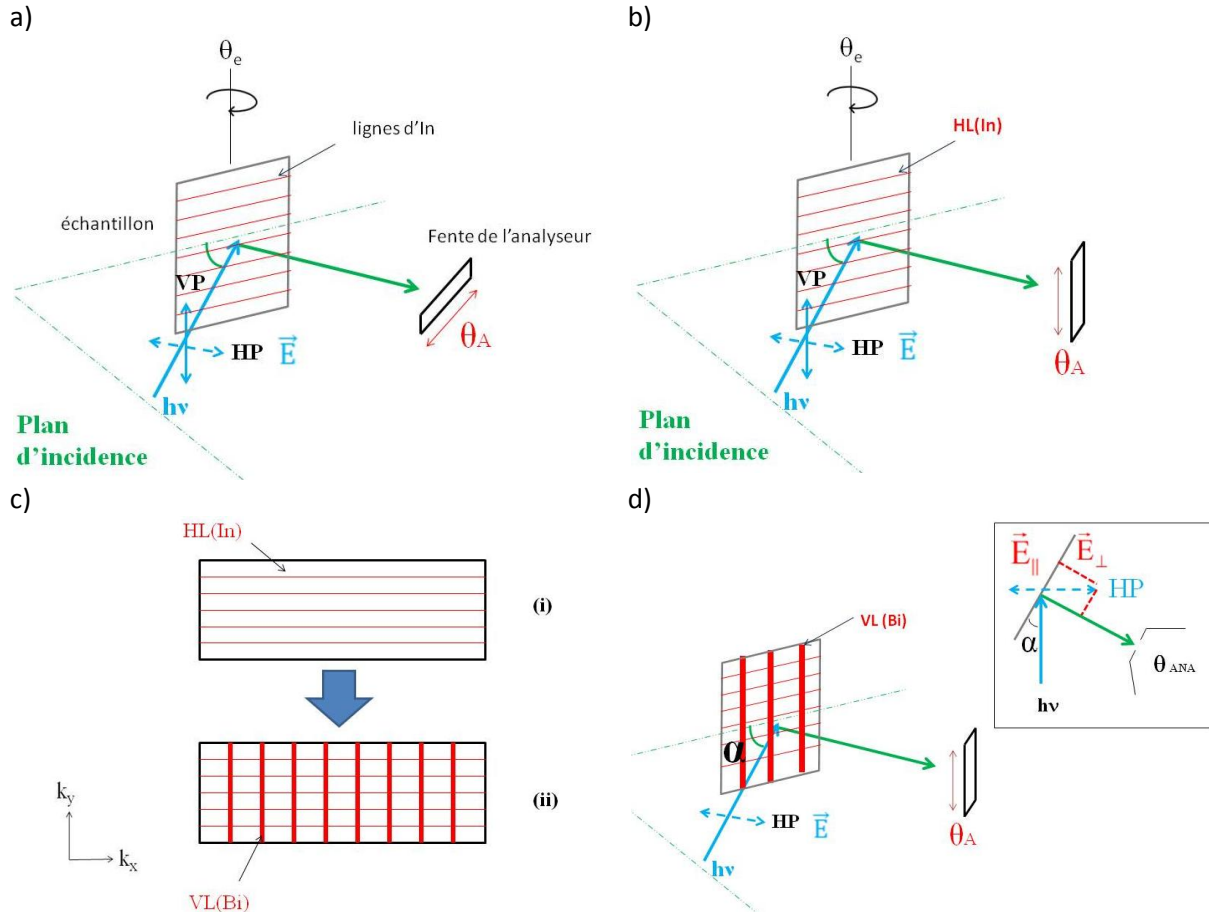


Figure III-18:

Configuration dans la chambre expérimentale sur la ligne APE à Elettra. Le faisceau incident arrive à un angle θ de 45° par rapport à la surface de l'échantillon dans le cas de l'émission normale de photoélectrons. HP et VP signifie la polarisation de la lumière horizontalement et verticalement respectivement.

a) Configuration de la première expérience : la fente est orientée horizontalement.

b) Configuration de la deuxième expérience : la fente de l'analyseur d'électrons est orientée selon la verticale. Elle détermine la direction de la mesure de la dispersion angulaire, suivant k_y . En variant l'angle θ_e (tilt), c'est-à-dire en faisant la rotation de l'échantillon autour de l'axe vertical mécaniquement, on change l'émission des électrons par rapport à la normale, donc on change le vecteur k_x . La combinaison de l'acceptance angulaire de l'analyseur θ_A (direction k_y) avec la rotation de θ_e (direction k_x) permet de mesurer des surfaces en énergie constantes dans le plan k_x, k_y .

c) Cette figure montre l'orientation des lignes de l'indium le long de l'horizontale, (i) surface propre; Après le dépôt du bismuth, les lignes de Bi se forment à 90° par rapport aux lignes de l'indium (ii).

d) En polarisation horizontale, il existe une composante du champ électrique perpendiculaire au plan de la surface (voir encadré). En raison de la géométrie de l'expérience, l'angle d'incidence α impose cette condition.

Pour mieux comprendre les études en fonction de la polarisation de la lumière, nous montrons sur la Fig. III-19 la structure atomique étudiée par STM [De Padova01]. Les images STM montrent clairement l'orientation des chaînes auto-organisées et de la reconstruction $c(8 \times 2)$ et (4×2) . Il est à noter que l'orientation des lignes d'In est perpendiculaire aux « lignes » dans les clichés DEL.

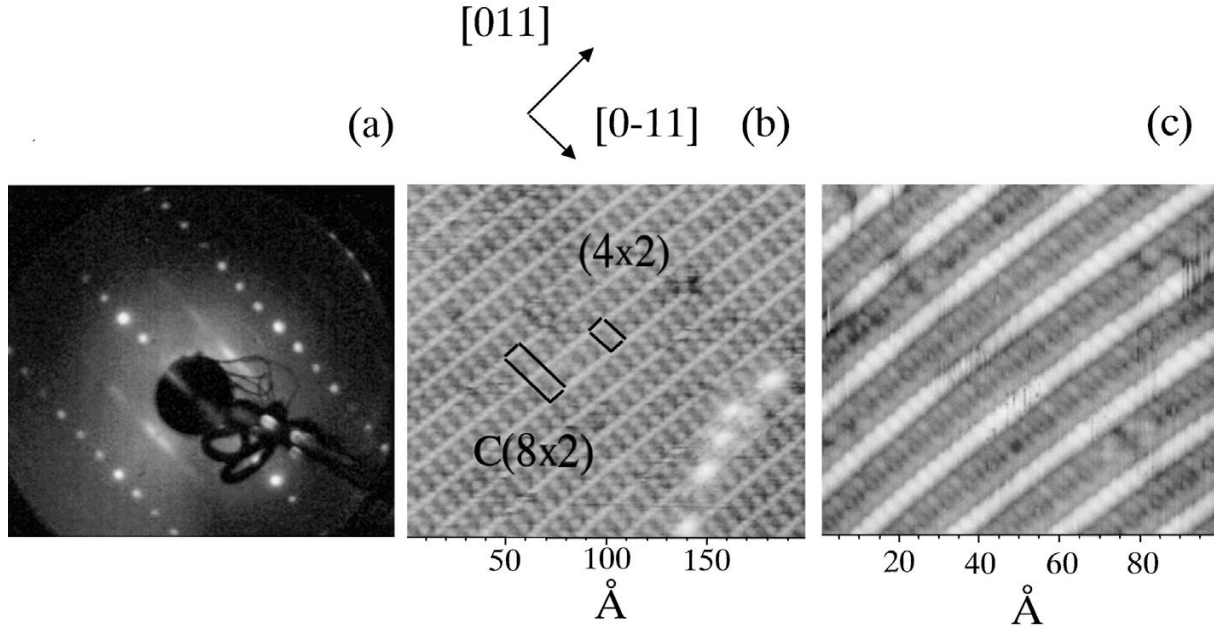


Figure III-19 : [De Padova01] : a) cliché DEL (4×2) - $c(8 \times 2)$ de la surface propre InAs(001) ($E_p=50,4$ eV) ; b) image STM $200 \times 200 \text{ Å}^2$ des états inoccupés ($U=+0,7$ V, $I=0,5$ nA) ; c) image STM $100 \times 100 \text{ Å}^2$ des états occupés ($U=-1,2$ V, $I=0,6$ nA).

Il faut préciser que les échantillons ont été taillés suivant le plan de clivage, à partir d'une plaquette de InAs orientée dans la direction [100]. Le plan de clivage naturel de InAs est le plan (110), ce qui est très favorable au positionnement de l'échantillon dans la chambre expérimentale. Comme les lignes auto-organisées de In sont aussi dans la direction [011], elles sont parallèles à deux côtés de l'échantillon. On peut donc choisir leur orientation le long de la verticale ou de l'horizontale. Les mesures ont été faites pour les deux orientations (voir aussi Fig. III-18 a et b).

Lors des mesures avec le rayonnement synchrotron, la ligne de lumière permet de sélectionner la polarisation des photons (vecteur \mathbf{E}). Nous avons travaillé avec la polarisation horizontale (pol H ou HP) et verticale (pol V ou VP). Si maintenant on tient compte de la géométrie dans la chambre expérimentale (Fig. III-18a et b), il est clair que pour la VP, le champ électrique \mathbf{E} est entièrement dans le plan de l'échantillon. En fonction de la combinaison du montage de l'échantillon et du choix de la polarisation des photons, il est possible de mesurer les spectres avec \mathbf{E} parallèle ou perpendiculaire aux lignes d'In.

Pour la HP, il y a toujours une composante de \mathbf{E} perpendiculaire à la surface (Fig. III-18d dans l'encadré). Pour l'émission normale de photoélectrons, à cause de l'angle d'incidence des photons, les composantes perpendiculaire et parallèle à la surface ont la même norme.

Si l'on veut faire des mesures avec la polarisation (vecteur \mathbf{E}) strictement parallèle ou perpendiculaire aux lignes, il faut choisir la VP pour 2 positions de l'échantillon tournées de 90° , l'une par rapport à l'autre, dans le plan vertical (Fig. III-18).

Le spectre mesuré va dépendre donc de la configuration géométrique de l'expérience. Dans la suite, on va noter :

- HP (VP)** polarisation de la lumière (c'est-à-dire le vecteur **E**) horizontale (verticale)
- H θ (V θ)** orientation de la fente de l'analyseur qui détermine la mesure dépendant en angle, horizontale (verticale)
- HL (In ou Bi)** orientation des lignes de In (ou Bi) horizontale
- VL (In ou Bi)** orientation des lignes de In (ou Bi) verticale

Dans un premier temps, nous avons vérifié l'énergie de la résonance de l'état de surface [De Padova03a] étant donné que l'étalonnage du monochromateur de la ligne de lumière peut légèrement varier d'une ligne de lumière à l'autre. Pour cela, nous avons mesuré l'intensité de l'état résonant, à l'énergie de liaison -2,95 eV, pour différentes énergies de photons autour de $h\nu = 31$ eV. Nous avons confirmé que la résonance apparaît effectivement à 31 eV.

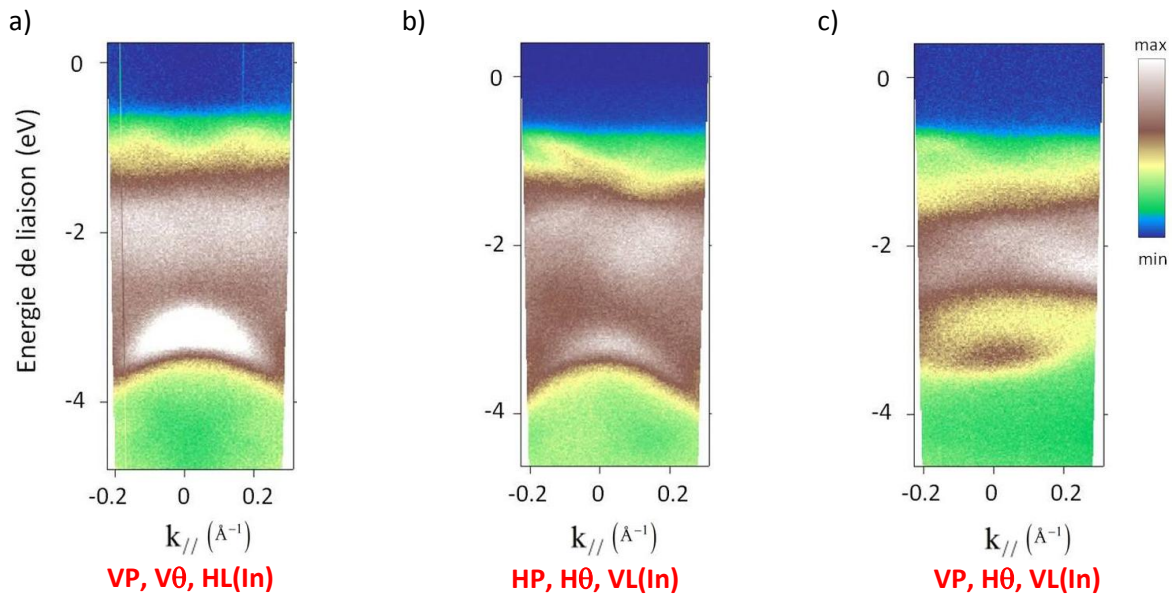


Figure III-20 : Spectres de bande de valence de InAs(100) (4x2), $h\nu=31$ eV. a) Vecteur **E** (vertical) perpendiculaire aux lignes In, dispersion mesurée perpendiculaire aux lignes ; b) Vecteur **E** (horizontal) perpendiculaire aux lignes In, dispersion mesurée perpendiculaire aux lignes ; c) Vecteur **E** (vertical) parallèle aux lignes In, dispersion mesurée perpendiculaire aux lignes.

Les Figs. III-20 et III-21 montrent clairement que l'intensité relative de l'état résonant est la plus forte dans la configuration où les lignes In sont perpendiculaires au vecteur **E**.

En effet, le spectre de la Fig. III-20 a) est enregistré avec la polarisation de la lumière perpendiculaire et la dispersion angulaire perpendiculaire aux lignes In. Le spectre en émission normale (courbe rouge) est montré sur la Fig. III-21 a). Cette mesure est tout à fait comparable à celle de la littérature [De Padova03a] (Fig. III-21 b), ($\theta=90^\circ$). L'état résonant est noté ici « n_1 » et correspond à l'état « S_2 » de la Fig. III-21 c). Le pic autour de l'énergie de liaison de 2 eV correspond aux états de volume. L'état résonant ne disperse pas avec l'énergie des photons, ce qui prouve que c'est un état de surface [De Padova03a]. Cet état de surface se trouve au bord de gap et il suit la dispersion des états de volume tout en gardant la position entre le gap et les états de volume (voir la structure de bande de sur la Fig.I-7b). Il a été attribué aux liaisons vers l'arrière (« backbonds ») [Håkansson97] (voir aussi la

Fig. III-21c). Notre mesure sur la Fig. III-20a) montre cette dispersion. On peut constater que l'intensité du pic décroît rapidement avec $k_{//}$.

Maintenant, si l'on tourne la polarisation de la lumière de 90° (le vecteur \mathbf{E} sera donc parallèle aux lignes In), tout en gardant la géométrie de la mesure, on constate que l'intensité de l'état de surface a complètement disparu (Fig. III-20 c). En extrayant le spectre à l'émission normale (courbe bleue sur la Fig. III-21 a), on peut constater de nouveau un excellent accord avec la littérature : le spectre pris avec l'angle $\theta=0^\circ$ sur la Fig. III-21b).

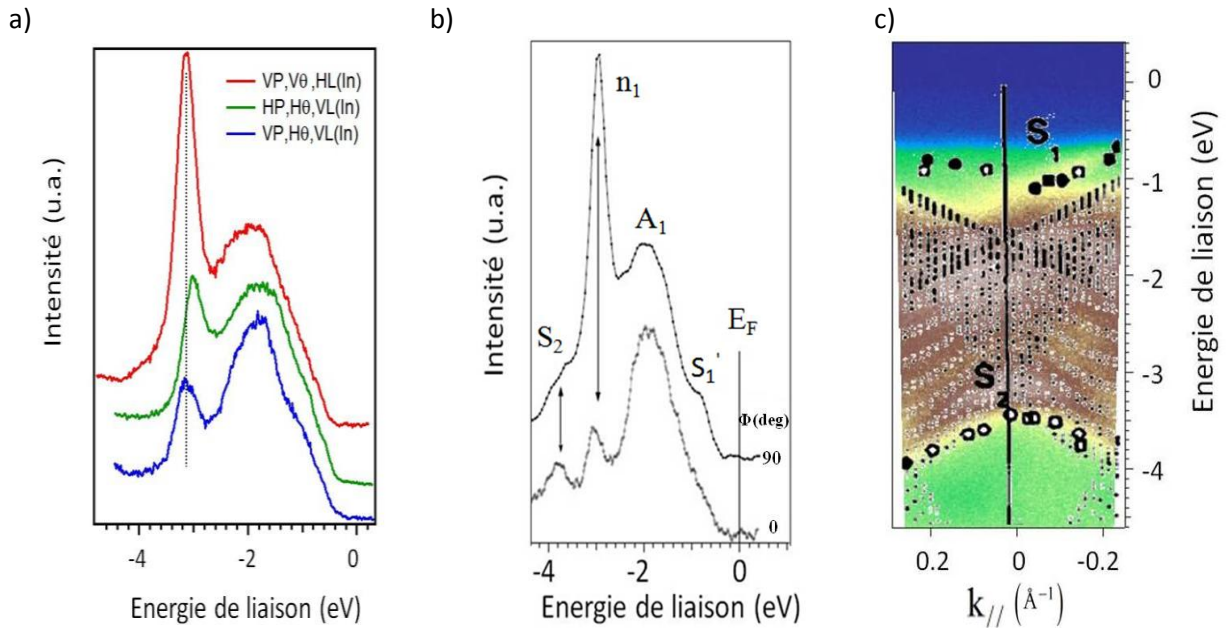


Figure III-21 : a) Comparaison des spectres à l'émission normale extraits de la Fig. III-20 a) (rouge), b) (vert), c) (bleu) ; b) Spectres de la littérature mesurés sur la même surface [De Padova03a] ; c) Comparaison avec notre spectre (Fig. III-20 b) et les calculs de la littérature [Håkansson97].

Il est important de noter que dans le cas des spectres montrés sur les Figs. III-20a) et c), la polarisation de la lumière est verticale ; donc le vecteur \mathbf{E} est strictement parallèle à la surface. Nous avons fait des mesures dans la même géométrie expérimentale, c'est-à-dire \mathbf{E} horizontal et la dispersion angulaire perpendiculaire aux lignes d'In, mais cette fois-ci \mathbf{E} n'est plus parallèle à la surface (Fig. III-18d et Fig. III-20b). Dans ce cas, comme discuté plus haut, seule une composante de \mathbf{E} est parallèle à la surface, ce qui se traduit par la chute de l'intensité de l'état résonant, courbe verte sur la Fig. III-21 a).

On s'intéresse maintenant à la dispersion angulaire parallèle aux lignes d'In. De nouveau, on utilise une configuration expérimentale « pure », c'est-à-dire avec le vecteur \mathbf{E} strictement parallèle à la surface (polarisation de la lumière verticale). Dans le cas où le vecteur \mathbf{E} est perpendiculaire aux lignes d'In, on observe, comme attendu, une forte intensité de l'état résonant à -2.95 eV (Fig. III-22a). Contrairement à la dispersion mesurée perpendiculairement aux lignes (Fig. III-20 a), l'intensité de l'état résonant ne diminue pas avec $k_{//}$ et cette fois-ci elle a une forme convexe (elle est concave sur la Fig. III-20 a). Quand on tourne la polarisation de la lumière de 90° degrés (Fig. III-22b), l'intensité de l'état de surface chute et la dispersion devient concave, probablement due à la contribution prédominante des états de volume. La comparaison des spectres à l'émission normale est montrée sur la Fig. III-22c). Bien évidemment ces spectres doivent être les mêmes que ceux, de couleur

correspondante sur la Fig. III-21a). Une autre remarque importante est que lorsque l'on mesure la dispersion angulaire perpendiculairement aux lignes (Fig. III-20a et c), l'intensité est très limitée dans l'espace des k . En revanche, lorsque la dispersion est parallèle aux lignes, l'intensité de l'état résonant s'étend sur un plus large intervalle des k (Fig. III-22a et b).

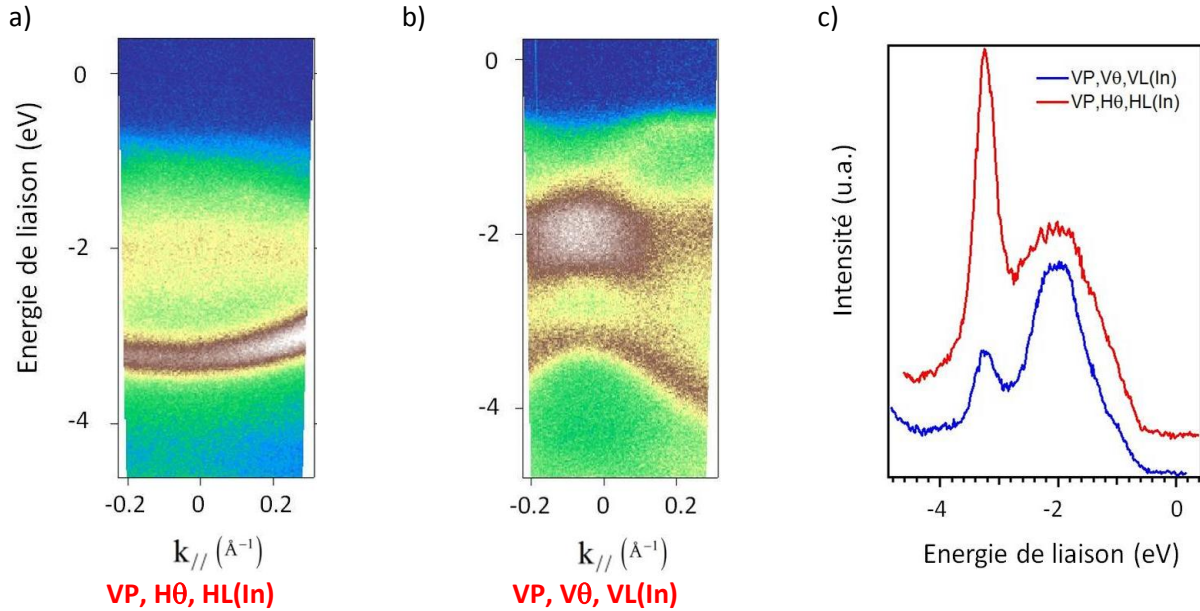


Figure III-22 : a) Vecteur E vertical et perpendiculaire aux lignes In, dispersion mesurée parallèle aux lignes ; b) Vecteur E vertical parallèle aux lignes In, dispersion mesurée parallèle aux lignes ; c) Comparaison des spectres à l'émission normale extraits de la Fig. a) (rouge) et b) (bleue)

En plus de l'état de surface étudié, il en existe d'autres, au voisinage du niveau de Fermi, comme l'indique la Fig. II-21c) (état « S_1 »). Il serait donc intéressant d'étudier leur dispersion en fonction de différentes configurations expérimentales. Dans ce contexte, il faut rappeler la structure de la surface montrée sur la Fig. III-19, notamment l'orientation de la reconstruction par rapport aux axes cristallographiques. Si les états de surface sont dus à la reconstruction, on s'attend à observer une périodicité quatre fois plus grande que celle de volume dans la direction perpendiculaire aux lignes d'In et deux fois plus grande dans la direction de lignes. Rappelons que le vecteur k de la zone de Brillouin de la surface (100) non reconstruite est $1,47 \text{ \AA}^{-1}$. Cette valeur a été vérifiée par la mesure (voir § 3.3.3.1, Fig. III-32b). Les Figs. III-23a) et b) montrent une vue détaillée au voisinage de E_F respectivement des Figs. III-20a) et III-22b), c'est-à-dire la mesure de la dispersion perpendiculairement (a) et parallèlement (b) aux lignes d'In.

Dans les deux cas la polarisation de la lumière est alignée à la mesure de la dépendance angulaire. On peut distinguer une dispersion de bandes dont l'amplitude est de l'ordre de 0,5 eV. Pour mieux caractériser la périodicité de ces bandes, la Fig. III-23c) montre les intensités spectrales dans la direction de $k_{//}$, déterminées à l'énergie de 26 eV respectivement pour le spectre en a) (rouge) et en b) (bleu). La période de la courbe rouge est approximativement $0,36 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond très bien à $1/4$ de la zone de Brillouin de volume ($1/4 \times 1,47 \text{ \AA}^{-1}$). Dans ce cas, la direction cristallographique mesurée est $[0-11]$, en accord avec la direction de la multiplicité 4 de la reconstruction. On vérifie que dans la direction parallèle aux lignes In, représentée par la courbe bleue [Fig. III-23 c)], la périodicité est deux fois plus grande, liée avec la multiplicité 2 de la reconstruction.

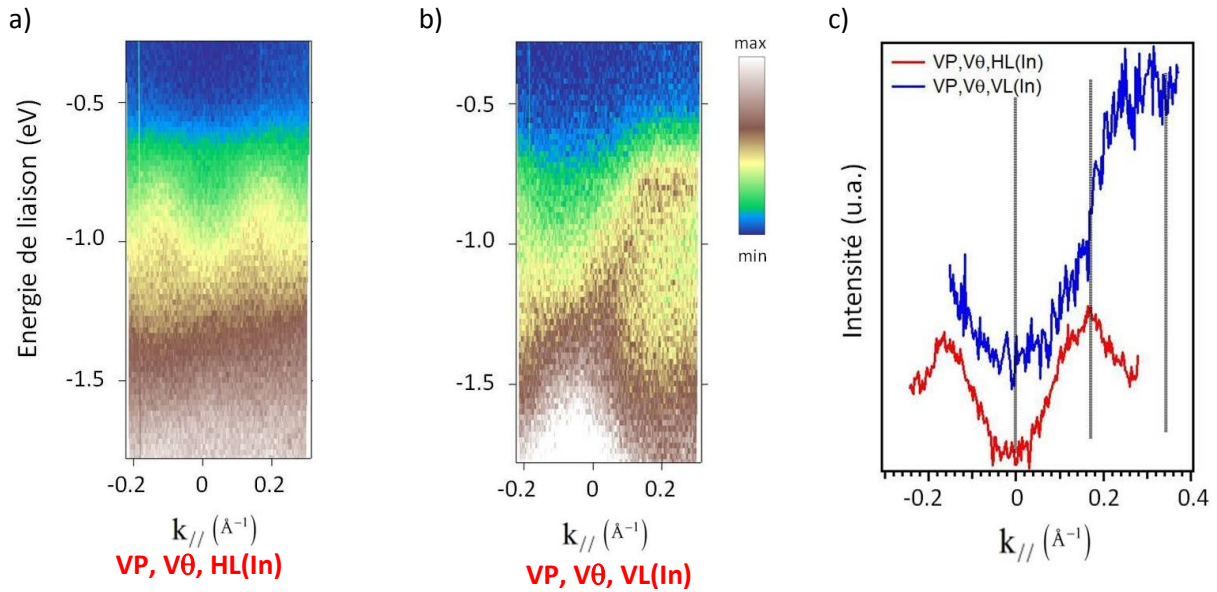


Figure III-23 : a) Vecteur E (vertical) perpendiculaire aux lignes In, dispersion mesurée perpendiculaire aux lignes (vue détaillée au voisinage de E_F de la Fig. III-20 a)) ; b) Vecteur E (vertical) parallèle aux lignes In, dispersion mesurée parallèle aux lignes (vue détaillée au voisinage de E_F de la Fig. III-22 b)) ; c) Intensité spectrale dans le direction $k_{||}$ mesurée à l'énergie cinétique de 26 eV de la Fig a) (rouge) et b) (bleue). Les lignes verticales indiquent la périodicité.

Pour compléter les études de la surface propre InAs(100), nous avons vérifié aussi la présence de la résonance de surface apparaissant à l'énergie de photons de 61 eV [De Padova03a]. Dans ce cas l'état de surface excité se trouve à l'énergie de liaison de 1 eV. Le spectre sur la Fig. III-24a) est enregistré avec la polarisation de la lumière perpendiculaire et la dispersion angulaire parallèle aux lignes d'In. Le spectre en émission normale (courbe rouge) est montré sur la Fig. III-24c). Cette mesure est tout à fait comparable à celle de la littérature [De Padova03a] sur la Fig. III-24b), ($\theta=90^\circ$). L'état résonant est noté ici « n_2 ».

En conclusion, notre surface propre InAs(100) est bien ordonnée et elle possède toutes les caractéristiques publiées dans la littérature. De plus, les spectres présentés sur les figures dans ce paragraphe ont été mesurés pendant deux campagnes de mesures avec rayonnement synchrotron. A chaque fois, la qualité de la surface est reproductible, ce qui témoigne que la préparation des échantillons est maîtrisée.

3.3.3. Bi / InAs(100)

Dans le § 3.1.2 nous avons décrit la procédure d'évaporation de Bi et la préparation de la surface avec les lignes de Bi auto-organisées. Comme décrit dans le § 3.2.3.2, l'existence de ces nano-lignes a été étudiée par spectroscopie de niveaux de cœur et par microscopie à effet tunnel. Cependant, il n'existe pas d'étude approfondie de la bande valence. On peut donc légitimement se poser la question sur la signature dans la structure électronique de cette auto-organisation de surface.

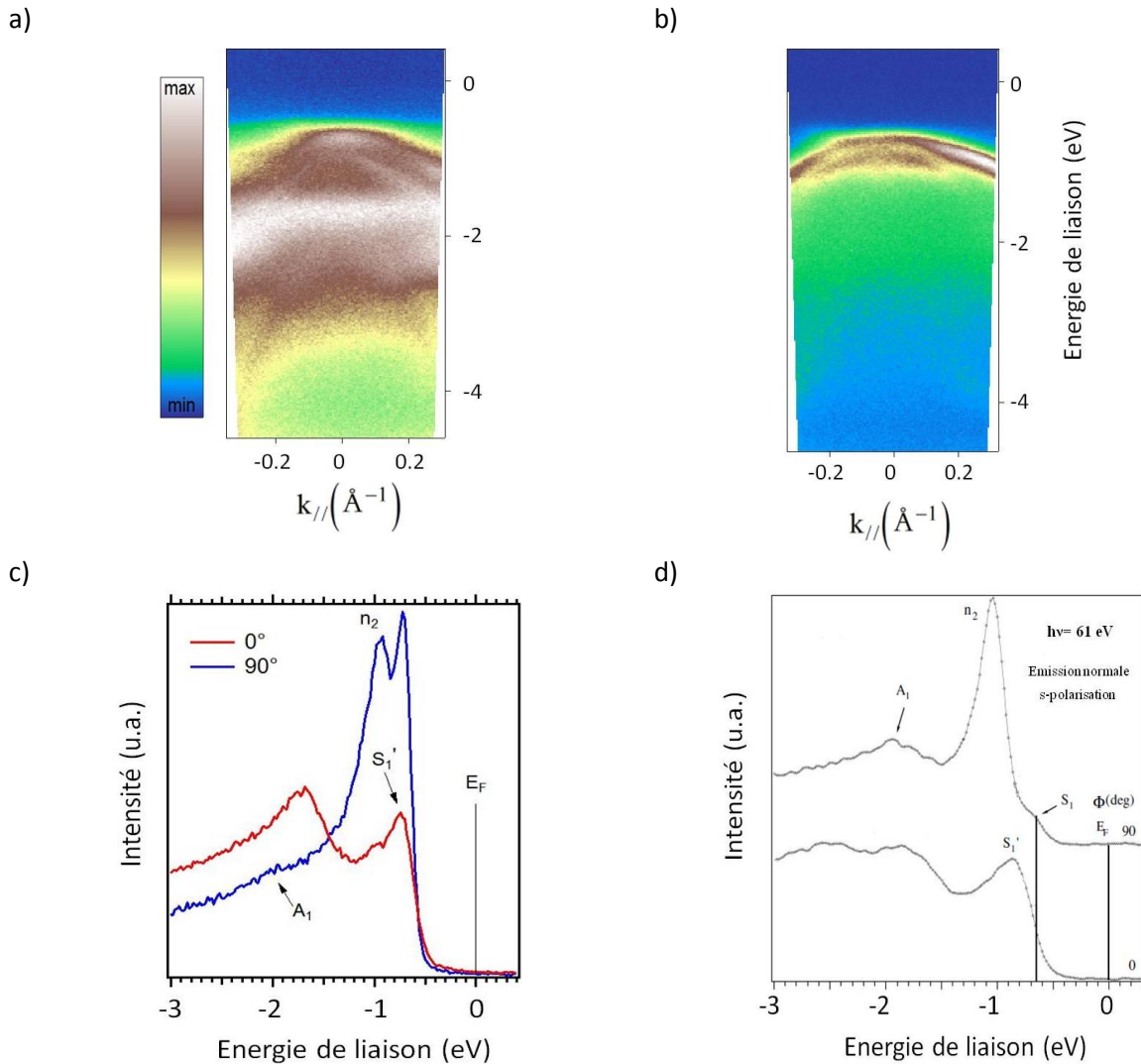


Figure III-24 : a) et b) Polarisation verticale, $h\nu=61$ eV. a) Lignes In perpendiculaires et b) parallèles à E ; c) Comparaison des spectres à l'émission normale, extraits de a) et b) ; d) Pour comparaison, spectres de la même surface [De Padova03a]

3.3.3.1 Etats résonants

Vérification de l'énergie de photons

Avant de se pencher sur la dispersion des électrons, nous avons voulu vérifier si l'état résonant observé sur la surface propre de InAs(100) a pu survivre à la formation de l'interface. Si oui, quelles sont ces modifications ?

Dans ce contexte, une autre question peut surgir, à savoir si la couche de bismuth engendre un nouvel état résonant. Pour réaliser les mesures, il ne faut pas oublier que les lignes de Bi formées après le dépôt sont orientées perpendiculairement aux lignes d'In. Pour stimuler la résonance, il est donc nécessaire d'utiliser la polarisation de la lumière perpendiculaire aux lignes de Bi. Pour tester la résonance, nous avons changé l'énergie de photons, comme pour la surface propre InAs(100), au voisinage de $h\nu = 31$ eV.

La Fig. III-25 montre les spectres de la bande de valence en fonction de l'énergie de photons dans la géométrie où le vecteur E est perpendiculaire aux lignes de bismuth. On observe une résonance à l'énergie de photons de 31 eV ; celle-ci est due aux états du bismuth.

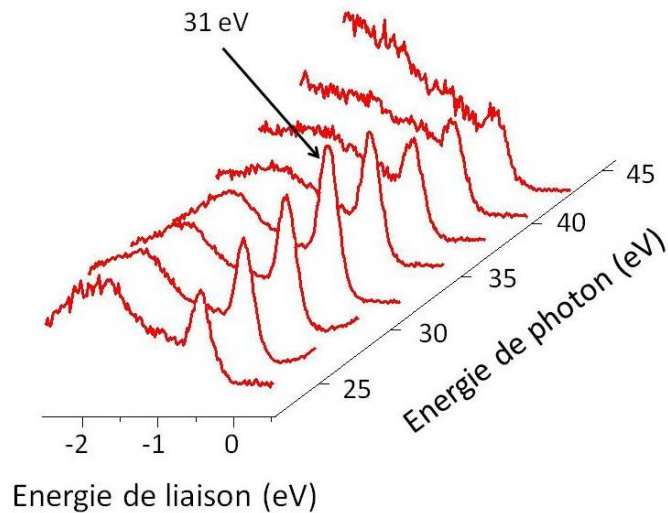


Figure III-25 : Pic de résonance observé à 31 eV

Spectres à l'émission normale

Tout d'abord nous allons faire quelques comparaisons de spectres pris à l'émission normale. Dans le § 3.3.1., il a été mentionné qu'il est important de prendre en compte la configuration géométrique de l'expérience.

La polarisation verticale des photons offre une situation « pure », c'est-à-dire que le champ **E** ne possède qu'une composante parallèle à la surface de l'échantillon.

Sur la Fig. III-26a), nous montrons les spectres de la surface avec le bismuth (en rouge) et de InAs(100) propre (en bleu). Dans les deux cas, la géométrie expérimentale est optimale pour maximiser la résonance. Clairement, une forte résonance existe aussi sur la surface avec les lignes de bismuth. Elle apparaît dans le spectre à une énergie de liaison différente ($\sim 0,5$ eV) de celle de la surface InAs(100) propre (~ 3 eV). Les spectres sont normalisés pour avoir la même intensité des états de volume, un pic large autour de l'énergie de liaison de 1,5 eV, les états de volume n'ayant pas une résonance pour l'énergie de photon de 31 eV. On utilisera la même normalisation dans les figures suivantes.

On peut remarquer que pour la surface avec le bismuth, l'état à ~ 3 eV a une intensité relativement importante. Dans cette géométrie expérimentale où les lignes de l'indium sont perpendiculaires au vecteur **E**, cet état est plus faible sur la surface propre (Fig. III-22c), en bleu). L'intensité de cet état est comparable à celle de la surface propre mesurée avec le vecteur **E** horizontal (et les lignes d'indium verticales) comme le montre la Fig. III-26b) ; voir aussi la Fig. III-21a), courbe verte.

L'existence même de cet état sur la surface avec bismuth conduit à une conclusion importante : les lignes de l'indium ne sont pas détruites par le dépôt du bismuth. En d'autres termes, le bismuth interagit extrêmement faiblement avec la surface. Par la suite, on apportera d'autres preuves dans ce sens.

À ce stade, il faut rappeler que la préparation de l'interface mène à la formation d'une monocouche de Bi qui couvre la surface et en même temps à la formation de lignes, elles-mêmes composées de Bi [Ahola-Tuomi11].

Dans un cadre un peu plus général, il est intéressant de remarquer que l'état résonant du bismuth apparaît à la même énergie de liaison que dans un monocristal de Bi, surface (111) [Fig. III-26 c)].

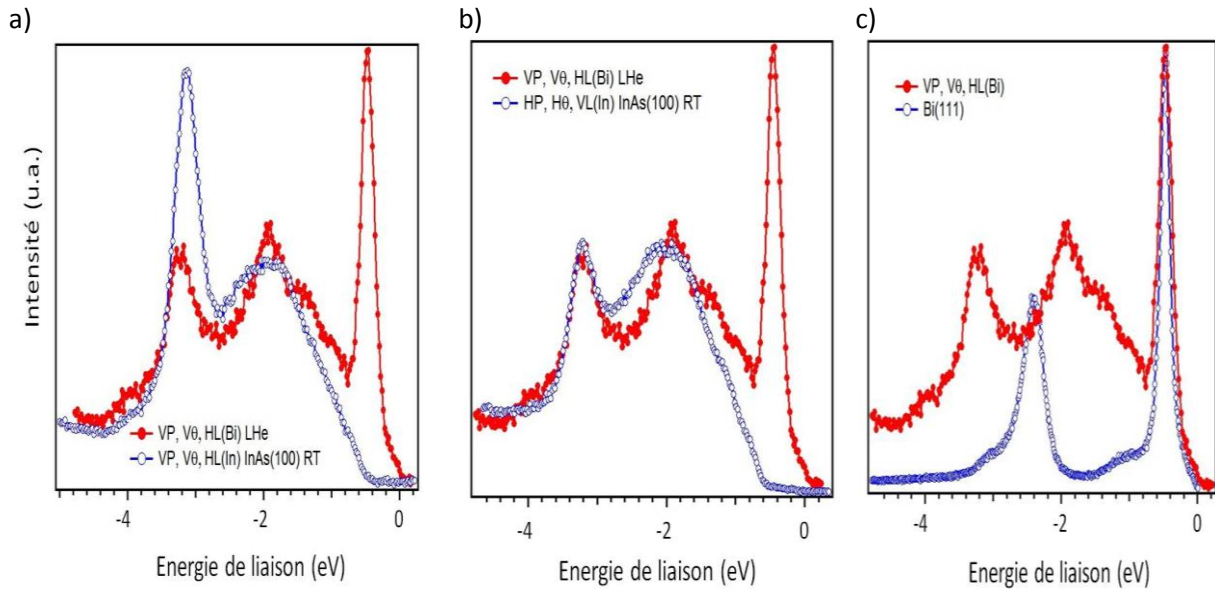


Figure III-26 : Spectres à l'émission normale. Le spectre de la surface avec bismuth (en rouge), mesuré dans la configuration expérimentale pour maximiser l'état de surface résonant (E perpendiculaire aux lignes de du bismuth), comparé à : a) la surface propre InAs(100) (en bleu) mesurée avec le champ E vertical et perpendiculaire aux lignes d'indium ; les dispersions sont montrées sur la Fig. III-28 ; b) la surface propre InAs(100) (en bleu) mesurée avec le champ E horizontal et perpendiculaire aux lignes d'indium ; c) mesure sur un monocristal de Bi(111) (en bleu) (voir Fig. IV-33).

La constatation que les lignes d'indium sont préservées sous la couche de bismuth est renforcée sur la Fig. III-27. Les spectres, sur la figure a) b), pour les deux surfaces, avec le bismuth (rouge) et pour la surface InAs(100) (bleu), sont mesurés dans la configuration expérimentale pour maximiser le signal des lignes d'indium (le champ E est vertical et perpendiculaire aux lignes d'indium). Ce qui est étonnant, c'est que la surface avec le bismuth semble amplifier l'intensité totale du pic résonant, quand on le compare à l'intensité des états de volume se trouvant à l'énergie de liaison de $\sim 1,5$ eV. En réalité, la forme du pic résonant est exactement la même, comme on le voit sur la Fig. 27b), où le spectre de la surface avec le bismuth est déplacé sur l'axe des intensités. On suppose que l'augmentation de l'intensité du pic résonant est due aux électrons secondaires. Ceci est tout à fait compréhensible car les électrons issus du substrat InAs doivent traverser la couche du bismuth, ce qui s'accompagne de l'excitation des électrons de la couche et donc de l'augmentation du fond. Pour compléter, on montre sur la Fig. III-27c) que le pic résonant de la surface avec le bismuth mesuré avec le champ E horizontal a la même intensité que sur la surface InAs(100) propre.

Dispersion au voisinage de $k_{\parallel}=0$

On va s'intéresser de plus près à la dispersion des états électroniques, dans un premier temps perpendiculairement aux lignes d'indium (bismuth).

La Fig. III-28 montre les dispersions de la surface propre (a) et avec du bismuth (b). Les spectres à l'émission normale extraits de ces images sont montrés sur la Fig. III-26 a). Dans les deux cas, la configuration expérimentale est la même : le champ E est vertical et perpendiculaire aux lignes respectives afin de maximiser l'état résonant. La dispersion est mesurée perpendiculairement à ces lignes.

On remarque que, dans les deux cas, en s'éloignant de l'émission normale, la résonance perd rapidement de l'intensité et que la dispersion en énergie est très faible, notamment pour l'état du bismuth. Cela signifie que les lignes interagissent peu entre elles. Autrement dit c'est une autre confirmation du caractère unidimensionnel des lignes.

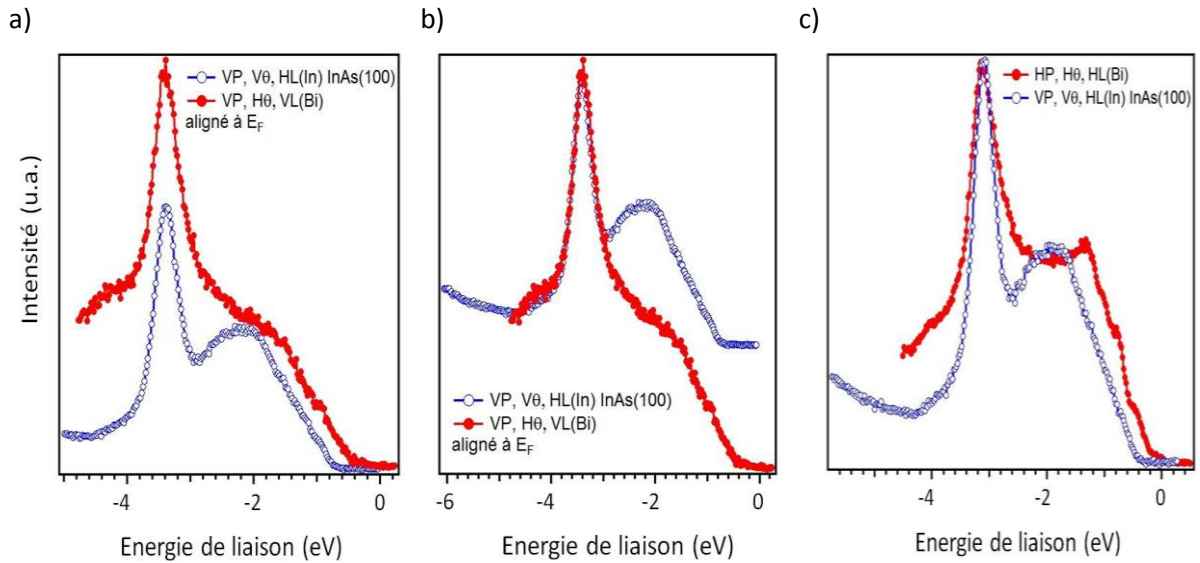


Figure III-27 : Spectres à l'émission normale. Le spectre de la surface de InAs(100) (en bleu), mesuré dans la configuration expérimentale pour maximiser l'état de surface résonant (E perpendiculaire aux lignes d'indium), a) comparé à la surface avec le bismuth (en rouge) mesurée avec le champ E vertical et perpendiculaire aux lignes de l'indium (parallèle aux lignes de bismuth) ; b) même figure que a) avec le spectre de la surface avec bismuth déplacé en intensité pour comparer la forme des pics résonants ; c) comparé à la surface avec bismuth (en rouge) mesurée avec le champ E horizontal et perpendiculaire aux lignes d'indium (parallèle aux lignes de bismuth).

Si maintenant, pour la configuration entre le champ E et les lignes, on mesure la dispersion parallèle aux lignes, le changement est important pour l'état résonant de la surface InAs(100). Comme on le voit sur la Fig. III-29a), la dispersion change d'orientation ; elle est comme pour une poche d'électrons et, en même temps, l'intensité du pic reste quasiment constante. On constate la même chose pour la surface avec le bismuth [Fig. III-29b)].

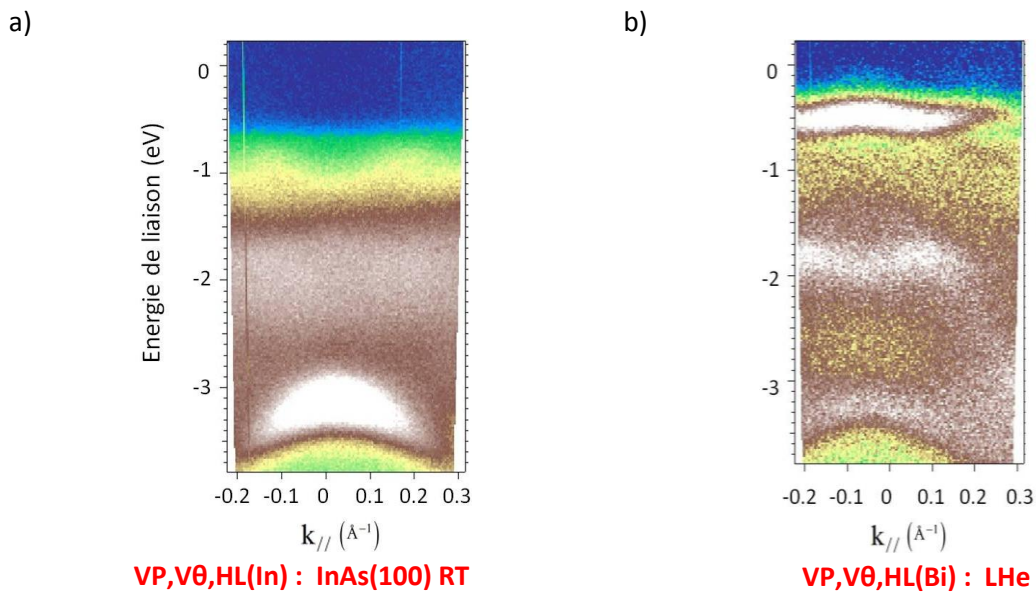


Figure III-28 : Images ARPES de la surface InAs(100) propre a) et avec le bismuth b). Les spectres correspondant à l'émission normale sont montrés dans la Fig. III-26 a). Dans les deux cas, la mesure est effectuée respectant la même géométrie : - pour maximiser l'état de surface résonant : le champ E est perpendiculaire aux lignes d'indium en a) et du bismuth en b) - les dispersions sont mesurées perpendiculairement aux lignes d'indium a) et de bismuth b).

De manière surprenante, les états du bismuth ne subissent pas de changement. Autour de $k=0$, la dispersion suit la forme de la poche d'électrons, mais rapidement, autour de $k \approx 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, les bandes se replient (voir la Fig. III-29 c). Les bandes de bismuth sont donc confinées en dessous de niveau de Fermi, ce qui est la conséquence de la formation de la couche d'accumulation. Ce point est discuté dans le § 3.3.3.2. De plus les bandes ne présentent qu'une très faible dispersion.

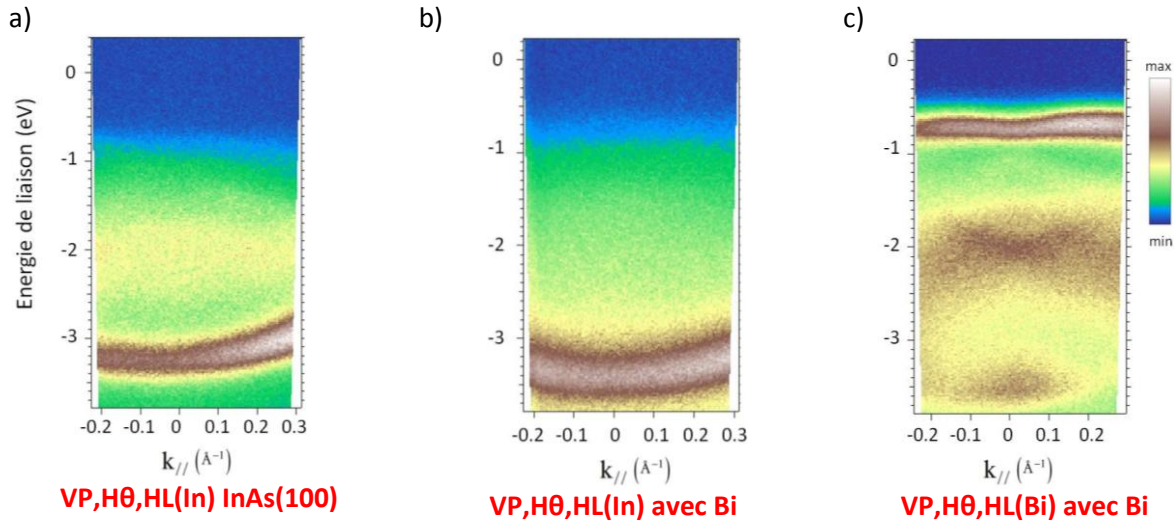


Figure III-29 : Images ARPES de la surface propre a) et avec le bismuth b) c). Les spectres correspondants à l'émission normale de a) et b) sont montrés dans la Fig. III-26 a). Dans les trois cas, la mesure est effectuée respectant la même géométrie : - pour maximiser l'état de surface résonnant : le champ E est perpendiculaire aux lignes de l'indium en a), b) et du bismuth en c) ; - les dispersions sont mesurées parallèlement aux lignes d'indium en a) et b) et du bismuth en c).

La Fig. III-30 résume l'allure de l'état résonant du bismuth pour les deux dispersions, parallèle et perpendiculaire aux lignes.

Dispersion dans toute la zone de Brillouin

Lors de nos mesures, l'analyseur d'électrons (Scienta SES 2002) disponible sur la ligne de APE avait une ouverture angulaire limitée, typiquement $\pm 6^\circ$, ne permettant de prendre qu'une fraction de la zone de Brillouin. Pour l'énergie de photons utilisée (31 eV), l'ouverture angulaire est équivalente à environ $\pm 0.3 \text{ \AA}^{-1}$, comme on le voit sur les images montrées plus haut. Cette ouverture représente $\sim \pm 1/5$ de la zone de Brillouin de notre échantillon.

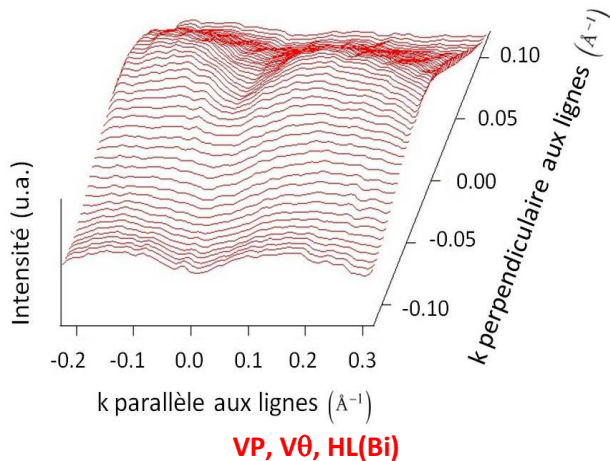


Figure III-30 : Dispersion de la bande de bismuth au voisinage de $k=0 \text{ \AA}^{-1}$, mesurée en résonance. Ce plan se trouve à une énergie de liaison constante 0,45 eV.

Dans certains cas, nous avons mesuré des dispersions pour couvrir toute la zone de Brillouin, ce qui a nécessité une rotation de l'échantillon. On peut remarquer que la surface Bi/InAs(100) a été mesurée à deux reprises sur la ligne APE, en 2011 et en 2012. Lors de la première expérience, en 2011, la fente de l'analyseur était horizontale, verticale en 2012 [voir aussi les Figs. III-18a) et b)]. Pour parcourir toute la zone de Brillouin, dans la première configuration, il a suffi de tourner l'échantillon autour de l'axe vertical. Quand la fente de l'analyseur est verticale, il a fallu tourner l'échantillon autour de l'axe horizontal. Sur la ligne APE, cette opération (rotation en « tilt ») est manuelle et par conséquent pas très précise.

Pour obtenir la dispersion après ces opérations, il a fallu assembler des images. Le problème consiste à ajuster des intensités entre les images, car la rotation de l'échantillon change la configuration expérimentale.

Sur la Fig. III-31a), où les conditions expérimentales sont équivalentes à celles de la Fig. III-29c), on peut suivre la dispersion de la bande de bismuth (à l'énergie de liaison de -0.5 eV) à travers toute la zone de Brillouin (valeur théorique de $1,47 \text{ \AA}^{-1}$ pour la surface InAs(100)). En fait, la bande est quasiment parallèle au niveau de Fermi.

La Fig. III-31b) montre une situation très similaire mais cette fois le champ **E** est dans la direction horizontale. Cette géométrie augmente l'intensité de la couche de l'accumulation qui apparaît clairement au voisinage de $k=0 \text{ \AA}^{-1}$. La mesure est faite à basse température.

Quand on mesure la dispersion perpendiculairement aux lignes de bismuth (Fig. III-32), une forte intensité de la bande de bismuth est visible seulement autour de $k=0$ [Fig. III-32a)] quand le champ **E** est vertical. En plaçant le champ **E** dans la direction horizontale, la couche d'accumulation devient visible [Fig. III-32b)]. Cette dispersion angulaire a été suivie jusqu'à des angles suffisamment grands pour arriver au second point Γ . La couche d'accumulation au voisinage de $k = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ est clairement visible, en bon accord avec la valeur théorique.

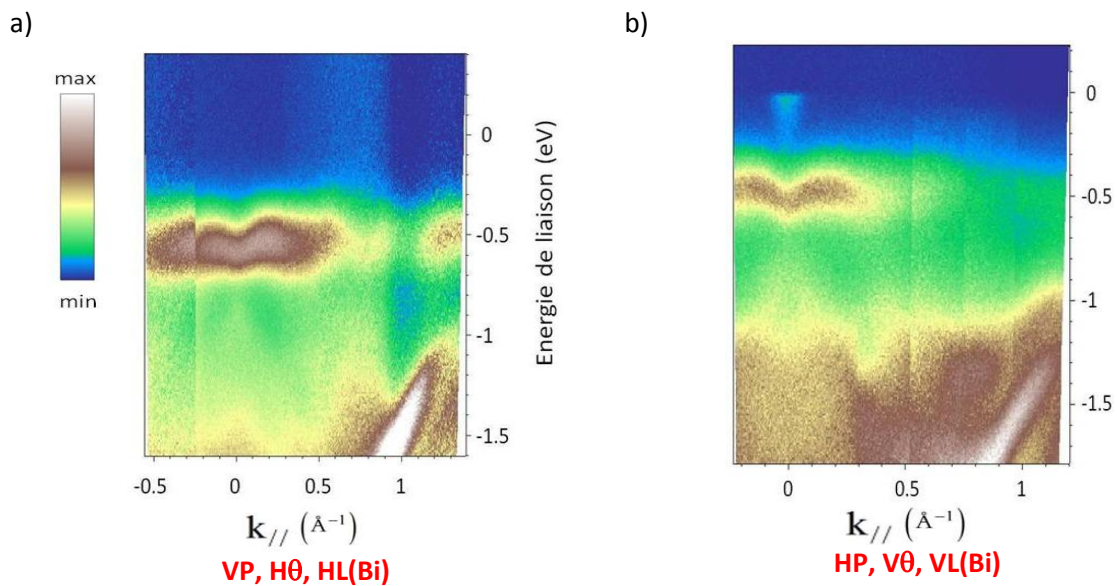


Figure III-31 : Dispersion mesurée parallèlement aux lignes de bismuth avec le champ **E** perpendiculaire aux lignes. a) Le champ **E** est vertical (mesure à la température ambiante). b) Le champ **E** est horizontal (mesure à la température de l'hélium liquide).

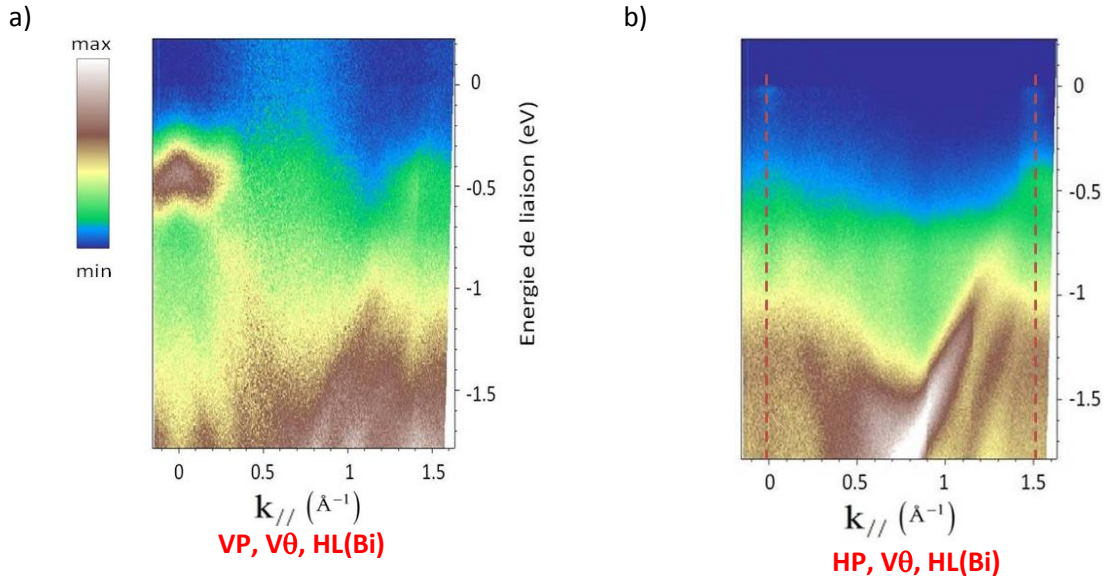


Figure III-32 : Dispersion mesurée perpendiculairement aux lignes de bismuth avec le champ E perpendiculaire aux lignes. Mesures à basse température. a) Le champ E est vertical. b) Le champ E est horizontal (les lignes pointillées rouge délimitent la zone de Brillouin).

Influence de l'orientation du champ E

Pour compléter l'information sur les propriétés de l'état résonant de Bi, on montre sur la Fig. III-33 les spectres dans un intervalle d'énergies de liaison au voisinage de E_F . La figure a) confirme que l'utilisation du champ E horizontal, mais toujours perpendiculaire aux lignes du bismuth, diminue considérablement l'intensité de la résonance (courbe bleue). En même temps, dans cette dernière configuration expérimentale, la composante de E , perpendiculaire à la surface, fait ressortir la contribution de la couche d'accumulation au niveau de Fermi. La couche d'accumulation est beaucoup plus faible pour le champ E strictement parallèle à la surface (courbe rouge). On discutera un peu plus le comportement de la couche d'accumulation dans le paragraphe suivant.

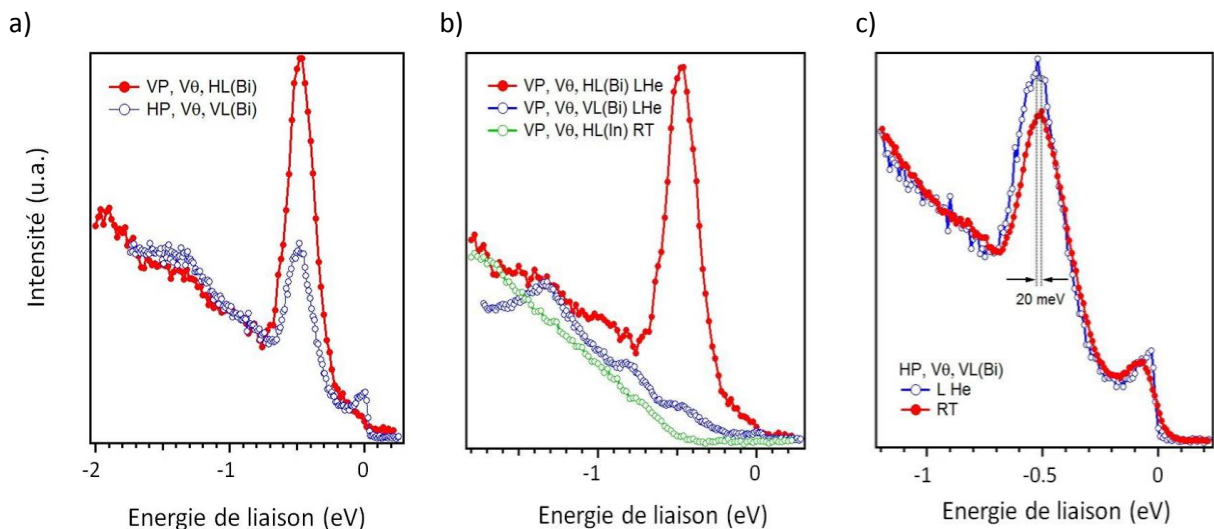


Figure III-33 : Spectres à l'émission normale. a) L'état de surface résonant de Bi dans la configuration expérimentale optimale (rouge) comparé à la même résonance mais avec le champ E horizontal (bleu), c'est-à-dire seulement une projection de E est parallèle à la surface. b) L'état de surface résonant de Bi dans la configuration expérimentale optimale (rouge) comparé au spectre hors résonance (bleu), c'est-à-dire avec le champ E parallèle aux lignes de Bi. La courbe verte présente pour référence un spectre de la surface propre InAs(100). c) La même configuration expérimentale que pour la courbe bleue en a), mesurée à la température de l'hélium liquide (en bleu) et à la température ambiante (en rouge).

En choisissant le champ **E** parallèle aux lignes de bismuth, on éteint complètement la résonance ; la contribution de Bi ne contribue que par une faible intensité résiduelle, la courbe bleue sur la Fig. III-33b). Sur la même figure, on montre aussi la surface propre InAs(100) (courbe verte) avec les deux spectres de la surface avec du bismuth. La comparaison entre le spectre de la surface propre et celui avec le bismuth hors résonance (en bleu) montre clairement trois contributions des états du bismuth aux énergies de liaison de $\sim 0,5$, $\sim 0,8$ et $\sim 1,4$ eV. Il est à noter que l'état résonant (à 0,5 eV) se trouve dans le gap de InAs(100), juste au dessus du sommet de la bande de valence.

Mesures à basse température

Certaines de nos mesures ont été réalisées à basse température (20K sur l'échantillon). La Fig. III-33c) montre l'influence de la température sur la forme du spectre. A part des modifications attendues à basse température, comme la marche au niveau de Fermi plus abrupte et les pics (ici l'état résonant) plus fins et plus intenses, on observe aussi un comportement plus subtil : un léger déplacement (~ 20 meV) vers les énergies de liaison plus grandes de l'état résonant à basse température. Ce déplacement, bien réel, puisqu'on dispose d'une référence précise de la position du niveau de Fermi et puisque nous l'avons observé aussi sur la surface (111), a une signification plus profonde. Il est le résultat de la présence du gaz bidimensionnel d'électrons (gaz-2D) sur la surface, dans ce qu'on appelle la couche d'accumulation. Ce gaz peut influencer d'une façon significative la taille du gap à travers des effets non-linéaires, une conséquence de la densité importante d'électrons. Il a été montré que le gap sur la surface est plus petit que dans le volume [King10]. En variant la température, on modifie la densité d'électrons dans ce gaz bidimensionnel ; on change donc l'écrantage, ce qui se répercute sur la position en énergie des niveaux électroniques de la bande de valence et des niveaux de cœur.

Comparaison avec la littérature

Pour clôturer ce paragraphe, on montre sur la Fig. III-34 une comparaison rapide entre les résultats de la littérature [Aholu-Tuomi11] (a) et nos spectres (b). Pour les spectres de la littérature, il n'y a pas d'indications sur la direction du champ **E** des photons, ni sur l'orientation des lignes d'indium (bismuth), mais le bon accord entre les spectres pour InAs(100) propre témoigne que les configurations expérimentales devraient être les mêmes. La comparaison est favorable aussi entre les spectres mesurés sur la surface avec le bismuth. On constate notamment la présence des états au voisinage du niveau de Fermi et le pic noté « B2 ». On peut en conclure que la qualité de nos surfaces est au moins comparable à celle de la littérature. Par contre, le grand avantage de nos mesures réside sur le fait qu'elles étaient faites avec un analyseur d'électrons bidimensionnel (énergie, angle de l'émission), ce qui donne une information plus précise sur la dispersion des bandes électroniques.

3.3.3.2 Couche d'accumulation

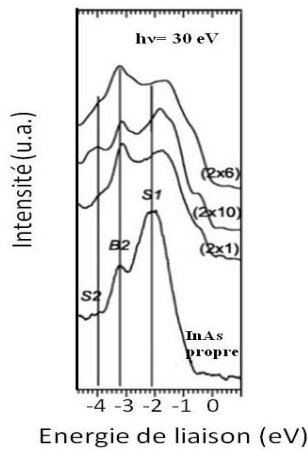
La formation de la couche d'accumulation et la formation du gaz-2D a été décrite dans le Chapitre 1 (§ 1.6).

L'apparition de la couche d'accumulation sur la surface InAs(100) dépend de la préparation de la surface. Sur la surface propre, nous ne l'avons pas observée. Par contre, la présence du bismuth fait apparaître la couche d'accumulation ; il se comporte donc comme un donneur.

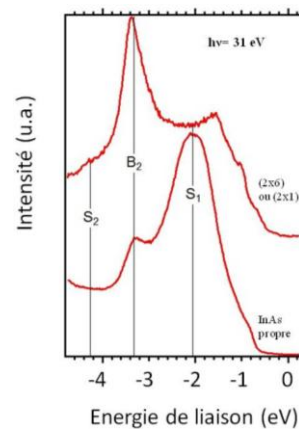
Nos mesures montrent que l'intensité de la couche d'accumulation dépend de la configuration expérimentale (Fig. III-35). Elle augmente si le champ **E** a une composante perpendiculaire à la

surface, c'est-à-dire pour la polarisation horizontale de la lumière. Le spectre en bleu est le même que sur la Fig. III-33 a) et c) (en bleu) et il a été mesuré avec le champ E horizontal.

a)



b)



HP, H θ , HL(Bi) avec Bi

HP, H θ , HL(In) InAs propre

Figure III-34 : a) Spectres de la bande de valence pour différentes reconstructions de surface [Ahola-Tuomi11] ; b) Nos mesures de la valence sur la surface propre InAs(100) et avec Bi donnant la reconstruction (2x6).

La courbe en rouge représente la configuration expérimentale avec le champ E parallèle à la surface (polarisation verticale) et aussi parallèle aux lignes de Bi. L'émission de la couche d'accumulation est très faible. Si maintenant on tourne l'échantillon et en même temps le champ E , ce dernier devient horizontal tout en restant parallèle aux lignes de Bi ; l'intensité de la couche d'accumulation augmente considérablement (courbe en noir). Le reste du spectre reste inchangé.

La courbe verte présente pour référence un spectre de la surface propre InAs(100) où on n'observe pas la couche d'accumulation.

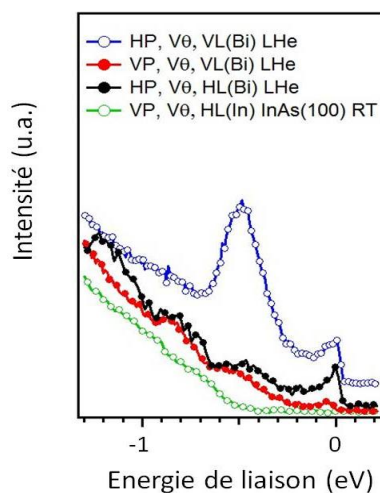


Figure III-35 : Spectres à l'émission normale. L'intensité de la couche d'accumulation dépend de la configuration expérimentale. Le spectre en bleu est le même que sur la Fig. III-25-1 a) et c) (en bleu). La configuration expérimentale avec le champ E vertical et parallèle aux lignes de Bi (en rouge). La configuration expérimentale avec le champ E horizontal et parallèle aux lignes de Bi (en noir). La courbe verte présente pour référence un spectre de la surface propre InAs(100) où on n'observe pas la couche d'accumulation.

3.3.3.3 Etats électroniques de Bi

Dans la discussion précédente, nous avons pu constater que l'interaction entre le bismuth et la surface InAs(100) est très faible. On peut se poser la question si la contribution des états électronique de bismuth peut être identifiée à partir des spectres ARPES.

Sur la Fig. III-36, on reprend deux couples, a)-c) et b)-d), de dispersions déjà montrées, mais cette fois-ci on s'intéresse à la région proche au niveau de Fermi. Les figures a) et c) montrent les spectres de la surface InAs(100) et b), d) ceux de la surface avec Bi. Chaque couple est mesuré dans la même géométrie expérimentale.

La comparaison montre clairement que les états électroniques du bismuth se placent dans les gaps des états de InAs. C'est le cas de l'état résonant de la figure b) ; on peut le voir aussi dans les spectres à l'émission normale (Fig. III-35).

La géométrie expérimentale où on éteint la résonance du bismuth (Fig. III-36d)) permet de montrer que des états entre -0,7 et -1 eV autour de $k=0$ se placent dans les gaps des états de surface InAs(100) (figure c).

Ce sont les états de surface que nous avons identifié dans le § 3.3.2 [voir aussi la Fig. III-23a)].

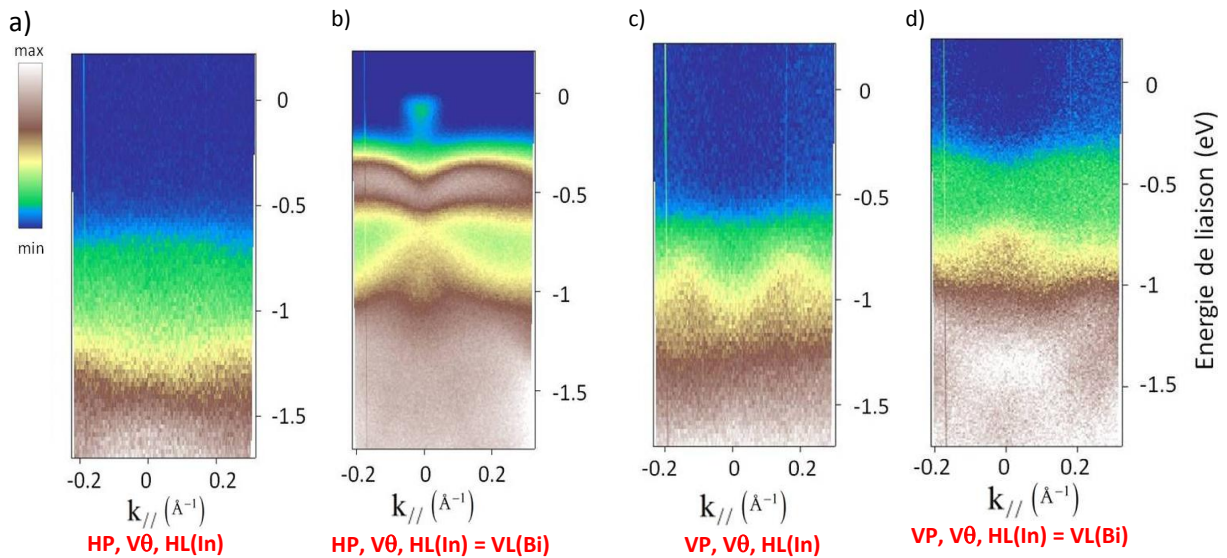


Figure III-36 : Comparaison de la surface propre InAs(100) a) et c) et de la surface avec le bismuth b) et d). La configuration de l'expérience est que les chaînes In sont horizontales; polarisation horizontale de la lumière : a) surface propre b) avec Bi; Polarisation verticale de la lumière : c) surface propre d) avec Bi. Energie de photon de 31 eV.

Finalement, on peut essayer de voir si l'allure des bandes de bismuth peut être comparée aux calculs de la littérature. Bien sûr, il s'agit ici de déceler des tendances générales, puisque la structure de l'interface Bi/InAs(100) n'est pas encore déterminée avec certitude.

Dans la littérature il y a une multitude de résultats, majoritairement pour la surface Bi(111). On s'intéressera ici aux calculs pour une MC.

Une étude de la modification des bandes dans une MC de Bi libre et aussi déposée sur différents substrats a été menée [Huang13]. Il apparaît que l'interaction entre le bismuth et le substrat est très faible dans le cas de BN avec la structure hexagonale (h-BN), comme pour notre interface. La Fig. III-37 a) montre la structure de bande Bi/h-BN- $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$. Qualitativement, les deux contributions de bismuth, la bande en forme de « M » (énergie de liaison entre 0,5 et 1 eV) et la bande en « Λ » (à

partir de l'énergie de liaison de 1,2 eV), correspondent aux états mesurés en photoémission. On notifie qu'à l'énergie de liaison de -0,5 eV, les états se situent dans la projection de la structure de bande de volume [Hofmann05]. À cette énergie on trouve la présence de l'état de surface (voir aussi [Koroteev08]).

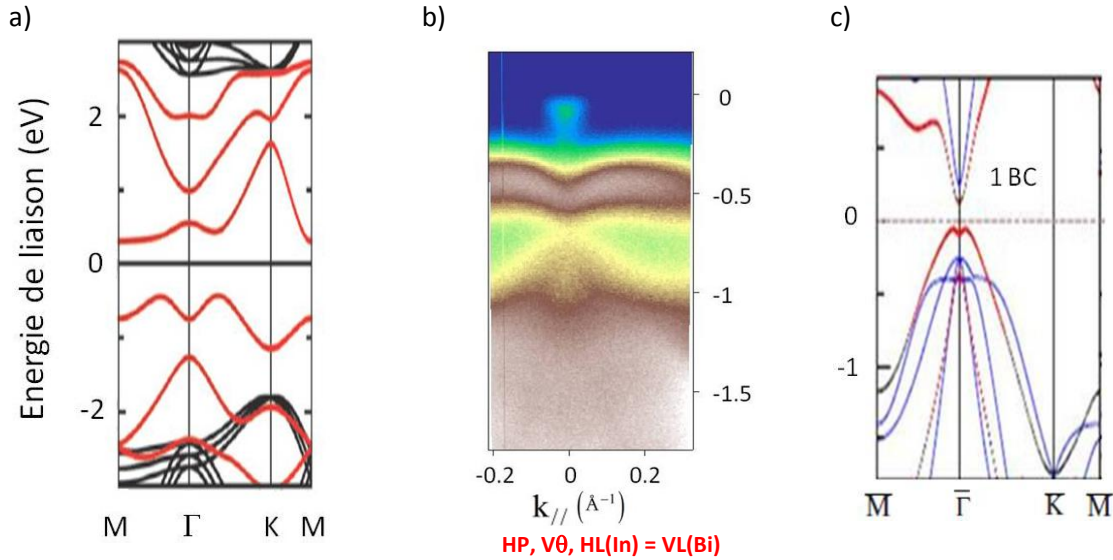


Figure III-37 : a) Calcul de la structure électronique d'une monocouche de Bi déposée sur le substrat h-BN-v2xv2 [Huang13] comparé à notre mesure b). c) Calculs pour 1 et 2 monocouches libres [Koroteev08].

Un autre calcul [Koroteev08] d'une et de deux MCs libres donne des dispersions similaires, (Fig. III-37 c). Par contre, la comparaison est moins favorable avec les calculs de l'interface Bi/InAs(100) avec les lignes de bismuth [Alzahrani09] (Fig. III-38). Leur structure de bande calculée présente un système métallique dû aux fortes interactions entre les atomes Bi formant les nano-lignes Bi.

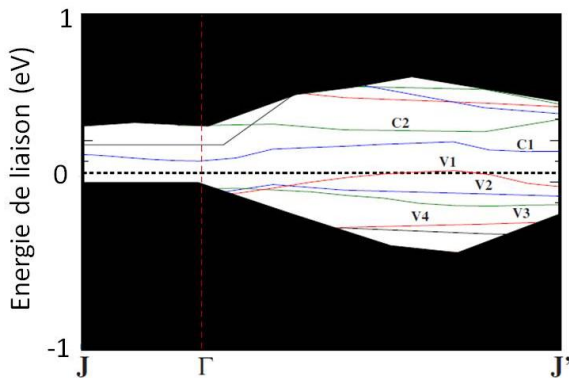


Figure III-38 : Structure de bande de surface pour les nano-lignes Bi sur la surface Bi/InAs(100) (2x6). La zone ombrée est pour la projection de la structure de bande volume [Alzahrani09].

Conclusion

D'après nos mesures de photoémission des BVs, on observe que Bi interagit très faiblement avec la surface car la structure d'origine de la surface propre InAs(100) reste intacte. Les niveaux de cœur In 4d peuvent en témoigner par la contribution du signal S_1 attribué aux dimères existant sur cette surface propre survivant sous la couche Bi. L'étude de la BV révèle aussi la présence d'états résonants fortement dépendants de l'énergie des photons et de la polarisation de la lumière, en rapport avec la structure quasi-unidimensionnelle de la surface. Concernant l'interface Bi, les lignes Bi s'arrangent perpendiculairement face aux lignes In, et les états électroniques Bi se placent au sein des gaps des états InAs.

La couche d'accumulation a été visible uniquement lors d'une polarisation horizontale de la lumière. Les bandes de Bi sont confinées en dessous du niveau de Fermi. La structure électronique d'1 MC de Bi peut être comparée avec les calculs dans la littérature [Koroteev08, Huang13].

Chapitre IV - Bi/InAs(111)

4.1. Elaboration et caractérisation des échantillons

4.1.1. Surface propre

La spécificité de la surface InAs(111) est qu'elle a deux terminaisons: In (face A) et As (face B). Les deux faces présentent des reconstructions différentes. On s'attend donc à ce que la croissance du bismuth dépende de la face.

Comme la surface (100), la surface InAs(111) propre nécessite pour être obtenue plusieurs cycles de bombardement ionique et de recuits. Nous avons utilisé des ions Ar^+ de 800 eV et la surface a été recuite $\sim 400^\circ\text{C}$. Le bombardement est effectué pendant 30 minutes et le recuit dure 45–60 min. Cette méthode de préparation a été bien mise au point et est publiée dans la littérature [Olsson96a, Szamota-Leandersson11].

La surface polaire InAs(111)-B n'obéit pas à la règle de comptage d'électrons et sa stabilité est expliquée par la polarisation de la bicouche As-In qui entraîne un transfert de charge perpendiculaire à la surface [Mankefors99]. Cette surface, après la préparation par bombardement ionique et recuit, montre une reconstruction (1x1), tandis que la face A est reconstruite (2x2). La reconstruction (2x2) peut être observée aussi sur la face B quand elle est préparée par épitaxie [Andersson96].

Nous avons pu employer la méthode BIR (bombardement ionique suivi d'un recuit) dans notre laboratoire, et aussi pendant les mesures avec rayonnement synchrotron à MAX-lab, sur la ligne I3, et à Elettra, sur la ligne APE. Il faut de noter que la température de désorption de l'oxyde sur la surface InAs-B est plus élevée que la température maximale à laquelle la surface commence à se décomposer. Par conséquent, les recuits et les bombardements ioniques sur cette surface ne font que de la dégrader [Hilner10]. En revanche, pour la surface A, l'oxyde est beaucoup plus efficacement éliminé [Szamota-Leandersson03].

a)



b)

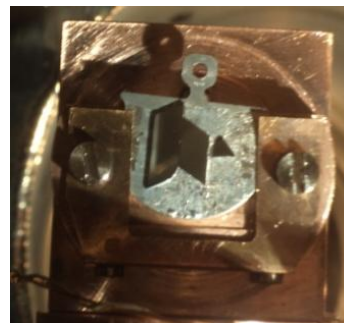


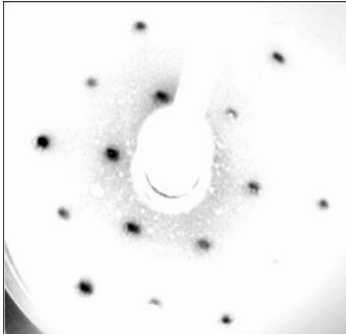
Figure IV-1 : Montage des échantillons InAs(111)-A et InAs(111)-B dans notre laboratoire a) et à MAX-lab b).

Pendant plusieurs séjours à MAX-lab, nous avons pu avoir aussi accès à des échantillons préparés par épitaxie (EJM). Ce mode de préparation donne une surface d'excellente qualité, mais pas avec les mêmes propriétés que celles obtenues par bombardements et recuits. La chambre d'épitaxie est

directement connectée à la chambre de photoémission de la ligne de lumière et les échantillons peuvent donc être transférés sous ultravide.

À chaque fois, les deux surfaces InAs(111)A et InAs(111)B sont placées sur le même porte-échantillons afin de soumettre les deux surfaces aux mêmes conditions de préparation (Fig. IV-1).

a)



b)

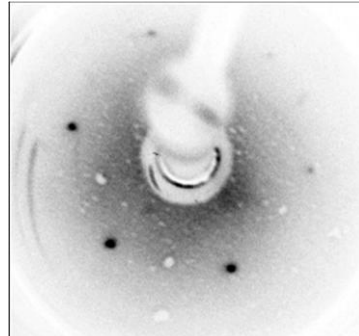
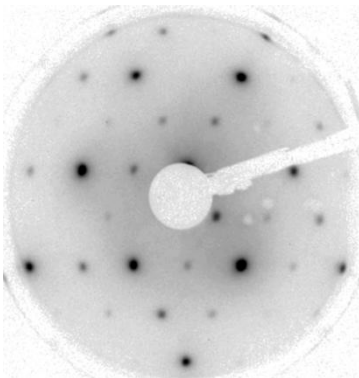


Figure IV-2 : Clichés DEL de la surface propre préparé par BIR. a) InAs(111)A (2x2) à 23 eV ; b) InAs(111)B (1x1) à 43 eV.

Pendant la préparation par EJM, l'influence de la pression d'arsenic joue un rôle déterminant. Par exemple, la structure (2x2) est susceptible de se former dans des conditions riches en As et la structure (1x1) dans des conditions pauvres en As [Andersson94, Andersson96, Mankefors99, Grishin05, Taguchi05, Tereshchenko09]. Dans notre expérience, la surface InAs(111) A et B a été préparée par EJM sous une atmosphère riche en As, puis recuit dans la chambre d'épitaxie.

a)



b)

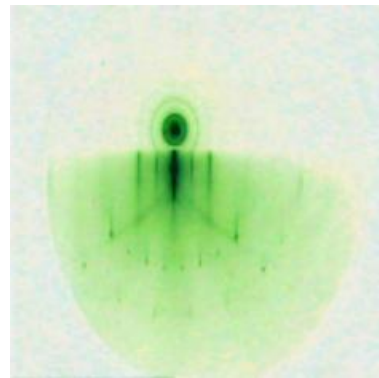


Figure IV-3 : Clichés DEL à 51 eV a) et RHEED b) de la surface InAs(111)-A après le recuit, préparée par EJM.

Dans la chambre d'épitaxie, il est impossible de baisser rapidement la pression résiduelle d'arsenic après la croissance. Il en résulte que même la surface A, terminée par In, contenait une fraction (typiquement 0,5 MC) d'arsenic, ce qui influençait la croissance de Bi. En résumé, même si la surface préparée par EJM est de bien meilleure qualité que celle issue de la méthode BIR, l'obtention de monocristaux de bismuth sur la surface A est plus facile avec la préparation par BIR. On va le montrer à travers des analyses de niveaux de cœur et par la mesure de la BV.

Après la préparation, la surface a été contrôlée par la diffraction d'électrons lents. La chambre de préparation par EJM dispose d'un RHEED pour caractériser la surface (Fig. IV-3b).

4.1.2. Dépôt de Bi

Etalonnage de la source

Nous avons étalonné la vitesse de croissance de Bi à l'aide d'une microbalance à quartz. La Fig. IV-4 montre clairement une vitesse qui s'uniformise, les intervalles de temps étant équidistants à partir du deuxième pic. La mesure a une forme en dent de scie car après avoir déposé 1 Å de Bi, nous avons réinitialisé la mesure de l'épaisseur.

Au début de la mesure, la courbe évolue dans les valeurs négatives. Cette tendance est due à l'échauffement du cristal oscillant après l'exposition à l'évaporateur.

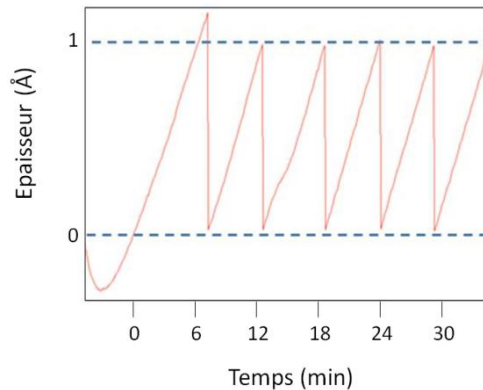


Figure IV-4 : Mesure de la vitesse de dépôt par le logiciel relié à la balance à quartz.

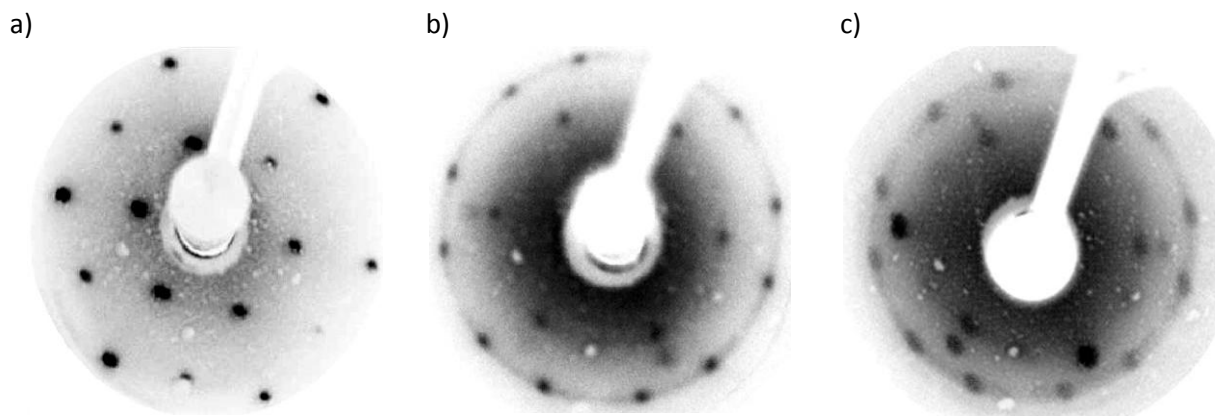


Figure IV-5 : Clichés DEL. a) surface propre InAs(111)A - 2x2 à 21 eV ; b) 4 MC Bi à 37 eV ; c) 10 MC Bi à 37 eV.

Il est intéressant de voir à quel point ces deux faces A et B sont différentes lorsque l'on dépose une couche épaisse (10–20 MC) de Bi. Le recouvrement de la face A par le bismuth montre une reconstruction que l'on peut assimiler à (6x1) avec 3 domaines tournés de 60° (Fig. IV-5), tandis que la surface B est sans reconstruction (1x1) (Fig. IV-6a).

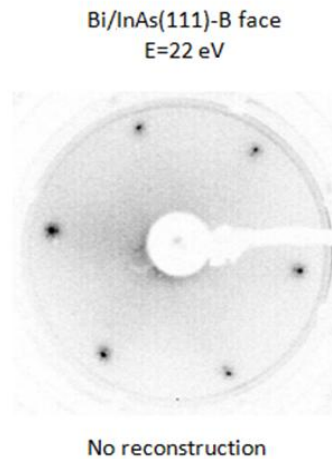
4.2. Simulation des niveaux de cœur

4.2.1. InAs(111)A (2x2) et InAs(111)B (1x1) par BIR

La surface InAs(111)A (2x2) est terminée par In et présente une structure lacunaire d'indium [Olsson96, Tong84]. Pour la simulation des spectres In 4d nous avons utilisé une méthode similaire à celle trouvée dans la littérature [McGinley00], où le fond continu est soustrait par une fonction linéaire. La simulation donne un bon accord avec des résultats antérieurs [Szamota-Leandersson03].

D'une façon plus générale, les déplacements relatifs des niveaux de cœur sont similaires sur la face A dans les composées III-V, par exemple GaAs(111)A (2x2) [McGinley00]. Comme on peut le voir sur la Fig. IV-7, le niveau In 4d contient un seul pic de surface. Le déplacement chimique observé de 0,30 eV est en accord avec celui de [Szamota-Leandersson03].

a)



b)

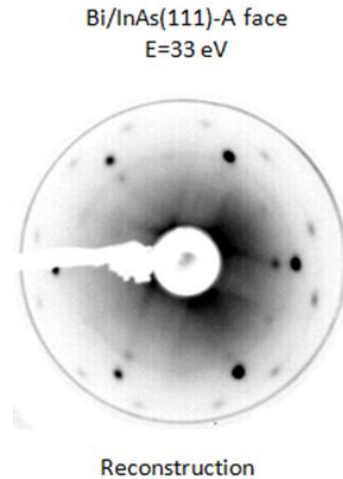
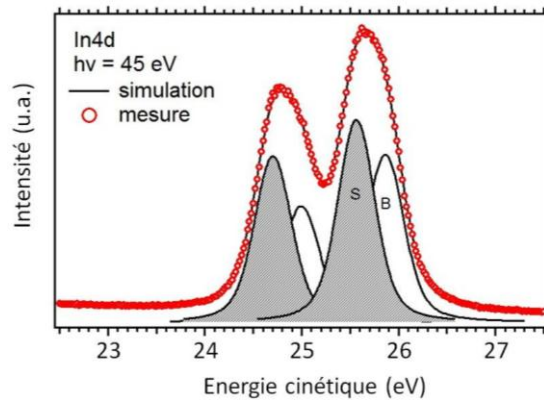
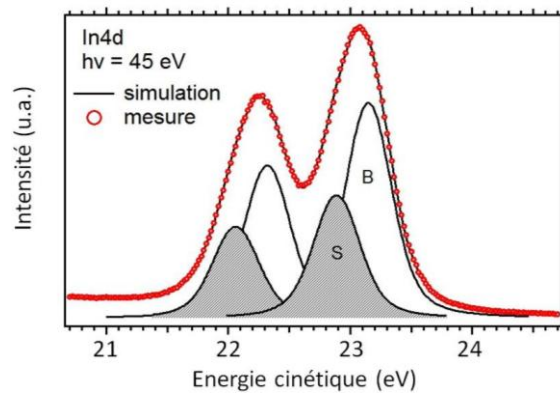


Figure IV-6 : Cliché DEL après dépôt d'environ 10 MC Bi. (a) pas de reconstruction pour la surface InAs(111)-B ; (b) reconstruction sur la surface InAs(111)-A.



Paramètres de simulation: ΔL (eV) = 0,18 eV
 ΔG (eV) = 0,35 eV
 SO (eV) = 0,868 eV
 déplacement chimique (eV) : B - S = 0,30 eV

Figure IV-7 : Simulation du spectre In 4d de la surface propre InAs(111)A avec la reconstruction (2x2).



Paramètres de simulation: ΔL (eV) = 0,18
 ΔG (eV) = 0,35
 SO (eV) = 0,828
 déplacement chimique (eV) : B - S = 0,26 eV

Figure IV-8 : Simulation du spectre In 4d de la surface InAs-B avec la reconstruction (1x1).

Une approche théorique a été publiée pour identifier les composantes des niveaux In 4d pour la surface A [Taguchi06]. Le déplacement vers de plus hautes énergies de liaison de la composante de surface, S, s'explique par un transfert de la charge de l'indium à l'atome d'arsenic près du site lacunaire. La composante de volume, B, résulte de la liaison entre In et As de la deuxième couche (Fig. IV-7).

Malgré le fait que la surface B soit terminée par des atomes de As, le spectre In 4d est très similaire à celui de la surface A : notamment il contient la même et unique composante de surface à plus haute énergie de liaison que la composante de volume. Notre valeur de déplacement chimique (0,26 eV) est en accord avec celle de la littérature [Szamota-Leandersson11]. Ce déplacement est expliqué comme la conséquence de la réduction de charge dans la dernière couche atomique engendrée par la diminution du dipôle sur la surface [Szamota-Leandersson11]. Pour la composante S, ce sont les atomes In, liés aux atomes As de la première couche qui relaxent [Taguchi05, Hilner10].

Il faut rappeler que la situation de la surface B est plus compliquée car la reconstruction dépend fortement de la préparation. Bombardements ioniques et recuits (BIR) produisent une reconstruction (1x1), mais celle-ci devient (2x2) avec une préparation par EJM [Andersson96]. Inversement, le passage 2x2 – 1x1 a été observé après le recuit de la surface (250-450°C), à cause d'une désorption de trimères d'arsenic [Hilner10]. On comprend que l'intensité de la composante de surface doit suivre ces changements d'organisation de la dernière couche atomique. En effet, en comparant les Figs. IV-8 et IV-7, la composante S est plus faible sur la surface B. Ceci est clairement visible aussi sur la Fig. IV-9 où on compare les spectres In 4d des deux surfaces. Le spectre de la surface B est plus « creusé » à cause de la diminution de l'intensité de S. Cette composante disparaît quand l'échantillon est préparé par EJM [Andersson96].

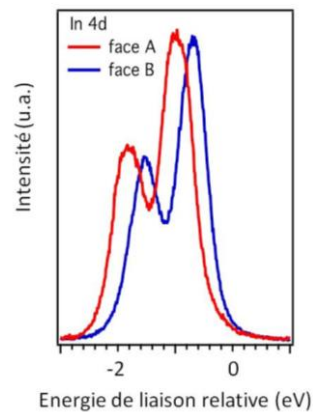


Figure IV-9 : Comparaison des spectres In 4d des surfaces A et B.

Le déplacement du spectre de la surface B vers les énergies de liaison plus basses peut être expliqué par la réduction du dipôle de surface, comme mentionné plus haut.

4.2.2. Interfaces Bi/InAs(111)

4.2.2.1. Surface A préparée par BIR

Notre première approche pour comprendre la croissance de Bi sur la surface InAs(111) consistait à des évaporations successives suivies de mesures des niveaux de cœur Bi 5d et In 4d. En même temps nous avons enregistré des clichés de DEL (Fig. IV-10).

La diffraction d'électrons montre qu'après les premiers dépôts de premières monocouches (Figs. IV-10b, c) la reconstruction 2x2 disparaît et seules les taches du substrat (1x1) sont faiblement visibles. Dans le § 4.3 où on analyse les BV, nous allons montrer qu'à partir des premiers dépôts on observe une dispersion de bandes correspondant au Bi, mais avec un faible contraste.

Dans un premier temps, on suivra l'évolution globale de l'intensité des niveaux de cœur In 4d et Bi 5d_{5/2} mesurés avec des photons de 40 eV. À cause de la séparation suffisamment importante (3,1 eV) entre les composantes Bi 5d_{5/2} et 5d_{3/2}, il suffit de suivre l'évolution du premier des deux niveaux. L'intégrale de l'intensité des niveaux In 4d et Bi 5d_{5/2} est tracée dans la Fig. IV-11.

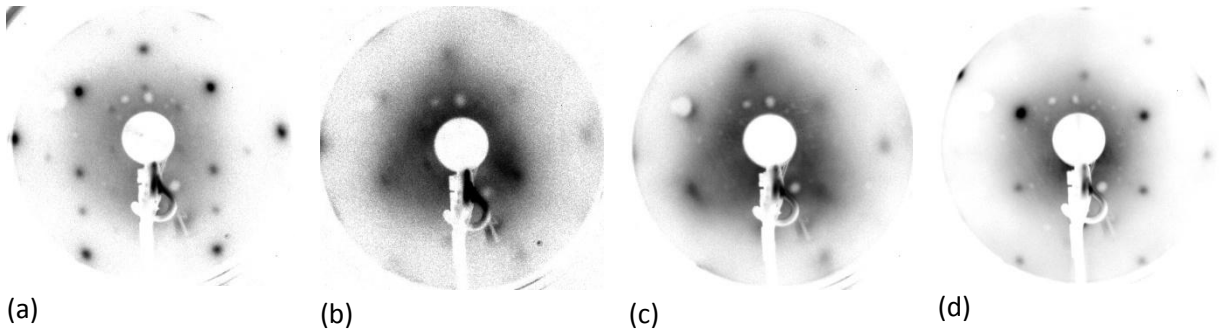


Figure IV-10 : Clichés de DEL après le dépôt de Bi sur la surface InAs(111)-A. (a) Surface propre avec la reconstruction 2x2 ($E=54$ eV) ; (b) 2 MC de Bi ($E=61,4$ eV) ; (c) 5 MC ($E=67,5$ eV) ; (d) 10 MC ($E=56,9$ eV).

Comme on peut s'y attendre, l'intensité des niveaux de cœur In $4d$ diminue en fonction du temps de dépôt. Un examen plus détaillé permet de voir des cassures dans les pentes des droites d'interpolation entre les points de mesure (ligne noire dans la Fig. IV-11). Ce changement de pente est très clairement marqué notamment au début de la croissance, autour de 5 min de dépôt (Fig. IV-11a). Par la suite, on attribuera ce temps au dépôt d'une monocouche. Le choix de cet intervalle de temps est corroboré par l'intensité de Bi $5d_{5/2}$ (Fig. IV-11b).

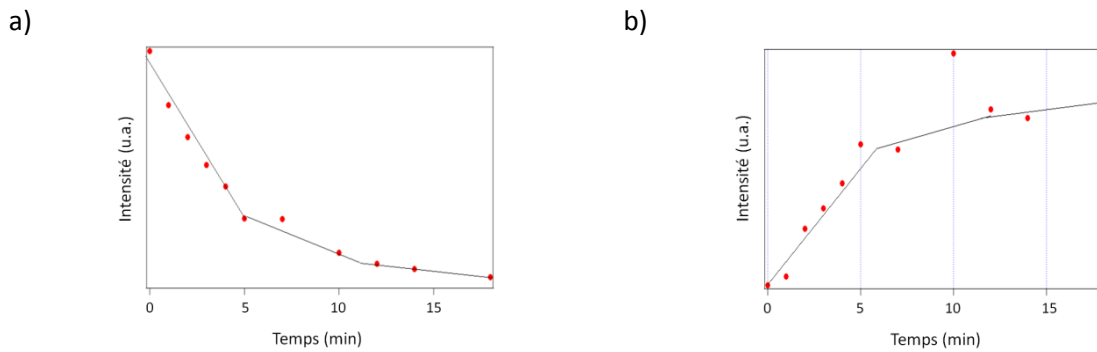


Figure IV-11 : Intensité de In $4d$ (a) et de Bi $5d_{5/2}$ (b) en fonction du temps de dépôt. L'interpolation (ligne noire) met en évidence la variation de la pente des intensités qui est attribuée chaque fois au dépôt d'une couche complète de Bi.

Un examen plus fin des spectres de In $4d$ montre deux aspects distincts. Tout d'abord, après la première évaporation, on observe un net déplacement vers des énergies de liaison plus faibles. La Fig. IV-12a indique que ce déplacement est de l'ordre de 300 meV. On le détermine en comparant la position des niveaux In $4d$ de la surface propre et après le dépôt de 2,8 MC de Bi. Le choix de prendre comme référence la surface avec 2,8 MC de Bi est un bon compromis, car les niveaux In $4d$ sont encore suffisamment intenses. De plus, on peut constater que les spectres In $4d$ n'évoluent ni en position ni en forme après le dépôt de 1 MC de Bi. Notons que les niveaux In $4d$ ne sont plus détectables après un dépôt de ~ 10 MC de Bi.

Le deuxième aspect à prendre en compte est le changement de forme des spectres. L'évolution en Fig. IV-12a montre d'une part que la « vallée » entre In $4d_{5/2}$ et $4d_{3/2}$ se « creuse » avec la durée des dépôts, notamment vers 1 MC. D'autre part, on observe la formation d'un épaulement côté hautes énergies cinétiques. Ces modifications apparaissent plus clairement sur la Fig. IV-12c où on compare les spectres après le dépôt de 0,2 MC (en rouge) et de 2 MC (en vert). La soustraction (faite dans l'ordre pour montrer, en bleu, la composante disparue après le dépôt) entre les deux spectres [In $4d$

(0,2 MC) - In 4d (2 MC)] nous informe que la couche de Bi enlève complètement l'état de surface de la surface propre. En effet, on sait que cet état de surface est placé à plus haute énergie de liaison par rapport à la composante de volume (voir Fig. IV-7). Dans la soustraction sur la Fig. IV-12c on élimine la composante de volume qui doit exister dans les deux spectres. Le résultat (la courbe bleue) montre clairement une composante dont la position en énergie correspond à l'état de surface de la surface propre. Cet état n'est que partiellement éliminé après le dépôt de 0,2 MC que nous avons choisi pour référence.

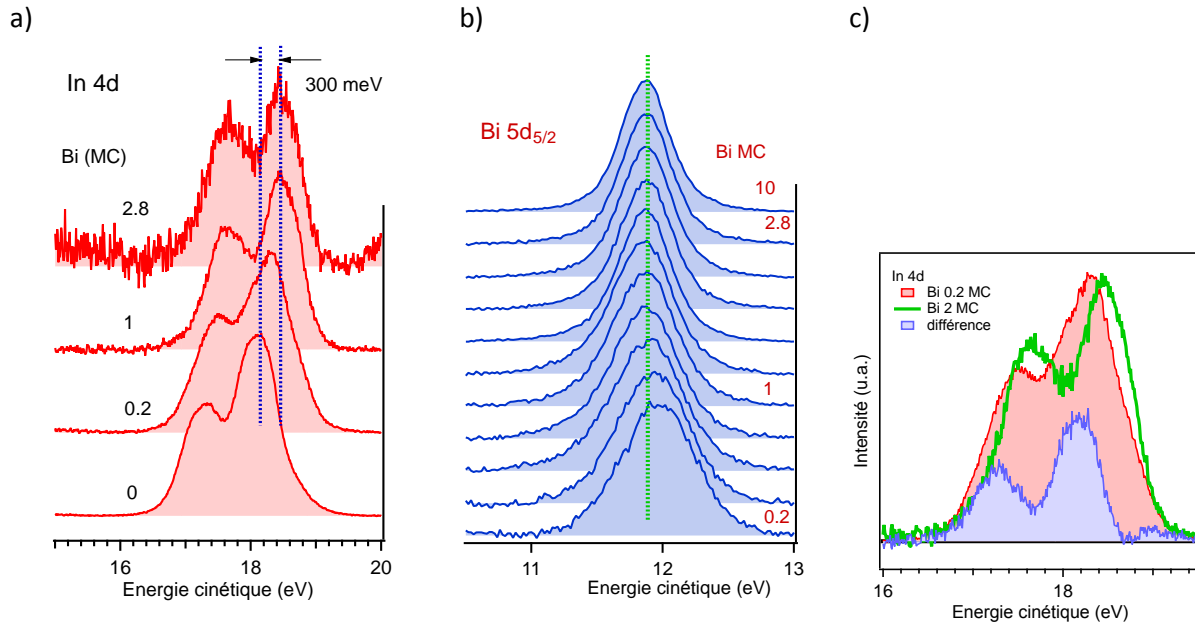


Figure IV-12 : Dépôt de Bi sur le substrat InAs(111)A - 2x2. Evolution des niveaux de cœur a) In 4d et b) Bi 5d_{5/2}. c) La différence (en bleu) entre les spectres In 4d après le dépôt de Bi de 0,2 MC (en rouge) et de 2 MC (en vert).

Dans ce contexte, on remarque qu'il serait plus délicat d'utiliser dans la soustraction le spectre In 4d de la surface propre à cause de la courbure de bande induite par la présence des atomes de Bi. Si l'on se réfère aux spectres de Bi 5d_{5/2} (voir Fig. IV-12b et la discussion qui suit), la position des niveaux de cœur (c'est-à-dire la courbure de bande) est fixée déjà après le premier dépôt de Bi (0,2 MC). Même si, à première vue, il semble que le spectre In 4d continue à se déplacer (Fig. IV-12a) pour les couches de Bi > 0,2 MC ; ce déplacement n'est qu'apparent. Il est généré par la disparition progressive de l'état de surface.

Il est intéressant de voir que la soustraction sur la Fig. IV-12c montre aussi l'apparition d'une autre composante, à plus haute énergie cinétique, autour de 19 eV. Cette composante représente la liaison Bi-In, en accord avec la littérature. Même si, à notre connaissance, la surface Bi/InAs(111)-A n'a pas été étudiée, les interfaces similaires [Bi/InAs(100), Bi/GaAs(111)-A] montrent des tendances similaires [McGinley00, AholaTuomi11, Szamota-Leandersson11]. Le déplacement vers l'énergie cinétique plus haute est expliqué par la réduction de la charge du dipôle de surface.

Les niveaux Bi 5d_{5/2} ne montrent pratiquement pas de variations ni en forme ni en énergie de liaison (Fig. IV-12b). La largeur à mi-hauteur converge très rapidement vers la valeur pour le Bi massif. On le voit avec plus de clarté sur la Fig. IV-13a; le spectre n'évolue quasiment plus à partir de 3,5 MC. Les changements les plus marqués se produisent pour les dépôts inférieurs à 1 MC. La différence des

spectres entre 0,2 MC et 3,5 MC fait apparaître deux composantes, en plus de celle de volume (Fig. IV-13b). La composante à plus haute énergie cinétique peut être associée avec la liaison Bi-In et celle de l'autre côté de la composante de volume, à plus basse énergie cinétique et aussi avec plus faible intensité spectrale, est caractéristique de la liaison Bi-As (voir aussi [Szamota-Leandersson11]). Malgré le fait que la surface (dans le cas idéal) est terminée par In, la présence de défauts peut laisser la place sur la surface à une faible quantité d'arsenic. Les deux composantes disparaissent très rapidement avec le recouvrement de Bi. Comme pour la discussion sur In 4d, on peut constater que ce qui paraît comme un faible déplacement en énergie pour les recouvrements inférieurs à 1 MC, n'est en fait que la variation de l'intensité des composantes de surface, notamment celle de la liaison Bi-In.

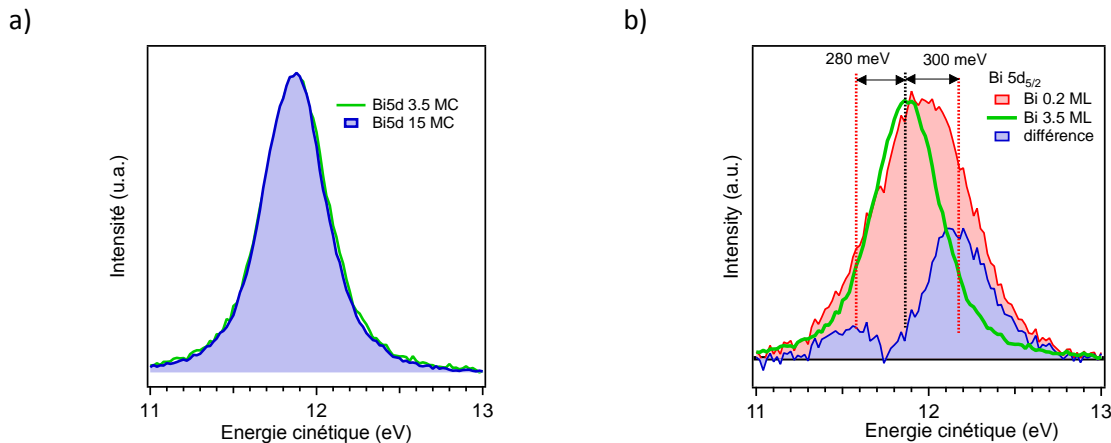


Figure IV-13 : a) Comparaison des spectres Bi 5d_{5/2} après le dépôt de Bi de 3,5 MC (en vert) et de 15 MC (en bleu).
b) La différence des spectres Bi 5d_{5/2} (en bleu) après le dépôt de Bi de 0,2 MC (en rouge) et de 3,5 MC (en vert).

Le comportement des deux niveaux de cœur permet de conclure que la croissance de Bi sur la face A est épitaxiale. Cette constatation est en accord d'une part avec l'évolution des intensités (Fig. IV-11) où on peut distinguer la cassure de la pente même pour la deuxième MC et d'autre part aussi par la convergence rapide de la forme de Bi 5d. Les spectres de BV apporteront un argument de plus dans ce sens.

4.2.2.2. Surface B préparée par BIR

Dans un premier temps, comme pour la surface A, nous avons fait des évaporations successives de petites quantités ($\ll 1$ MC) de Bi. L'étalonnage de notre évaporateur a été déjà fait en étudiant la face A. Cette fois-ci la surface est terminée par As ; on s'attend donc à une formation de l'interface différente de celle pour la surface A.

La croissance de la première MC s'effectue, comme pour la face A, par épitaxie. On voit clairement un changement de pente de l'intensité des niveaux Bi 5d_{5/2} autour de 5 minutes, montré sur la Fig. IV-14. Par contre, il est difficile de déterminer avec certitude la cassure de la pente due à la deuxième MC.

Quand on regarde plus près les spectres des niveaux de cœur, enregistrés cette fois-ci avec l'énergie de photon de 45 eV, on constate quelques différences en comparaison avec la face A, surtout en ce qui concerne les niveaux Bi 5d.

Il faut déposer plus de 50 MC de Bi pour faire disparaître l'intensité In 4d. Pour de faibles recouvrements, les niveaux In 4d évoluent comme pour la face A, ainsi qu'on peut le voir sur la Fig. IV-15a. Pour la face B, on n'observe pas de courbure de bande après le premier dépôt de Bi (0,2 MC) ; on constate seulement une forte diminution de l'état de surface. Ceci est bien visible sur le résultat de la soustraction [In 4d (0 MC) – In 4d (0,2 MC)], en bleu sur la Fig. IV-16a. La différence des spectres correspond bien à la position en énergie de l'état de surface sur la surface propre, à comparer aussi avec la simulation de spectre sur la Fig. IV-8.

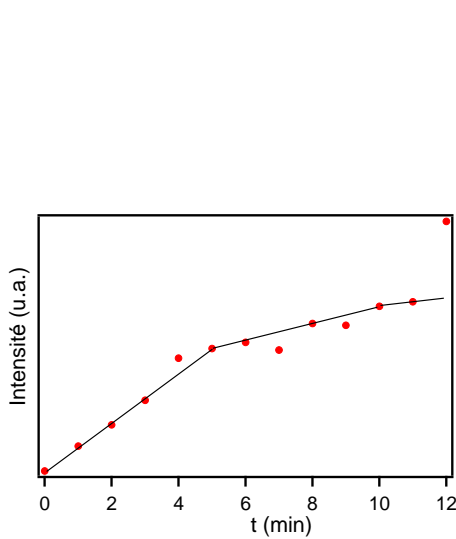


Figure IV-14 : Intensité de Bi 5d_{5/2} en fonction du temps de dépôt.

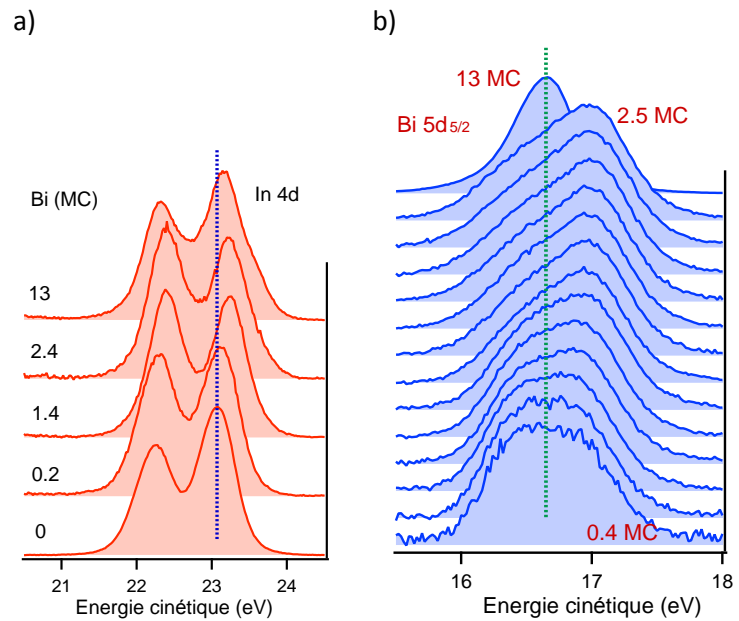


Figure IV-15 : Le dépôt de Bi sur le substrat InAs(111)B – 1x1. Evolution des niveaux de cœur a) In4d et b) Bi5d_{5/2}.

Pour les dépôts plus importants, les spectres In 4d développent un épaulement à haute énergie cinétique, mis en évidence par la soustraction [In 4d (13 MC) – In 4d (0 MC)] sur la Fig. IV-16b. L'augmentation globale de l'intensité de l'épaulement avec l'épaisseur de la couche de Bi peut être suivie aussi sur la Fig. IV-17, mais une information plus fine est obtenue seulement en effectuant une soustraction. La Fig. IV-16c, où on montre seulement les résultats des soustractions, résume l'évolution des composantes de In 4d avec le dépôt de Bi. Les deux courbes du bas (en rouge et en bleu au milieu) sont reprises des Figs. IV-16a et 16b. La courbe en haut montre que l'épaulement après un dépôt de 27 MC est en fait formé de deux composantes, indiquées par les lignes verticales rouges. L'indium forme donc deux liaisons chimiques distinctes. Ce point a été évoqué par Szamota-Leandersson [Szamota-Leandersson11], mais dans ce travail la résolution en énergie n'a pas permis de distinguer les deux contributions.

Nos mesures permettent de clarifier un peu plus la situation sur cette surface. En effet, des études précédentes [Verma01] montrent que Bi remplace As dans la maille zinc-blende, ce qui favorise la formation des liaisons Bi–In dans le cristal. Cette étude a été menée sur les cristaux avec une faible concentration de Bi (1 à 4%), ce qui peut justifier la composante dans l'épaulement à plus forte énergie cinétique. En déposant une plus grande quantité de Bi, il est fort probable que l'indium est libéré de la maille ; il peut donc former des liaisons In–In ou encore In–Bi, mais cette dernière serait dans un composé Bi–In et non dans le cristal d'origine.

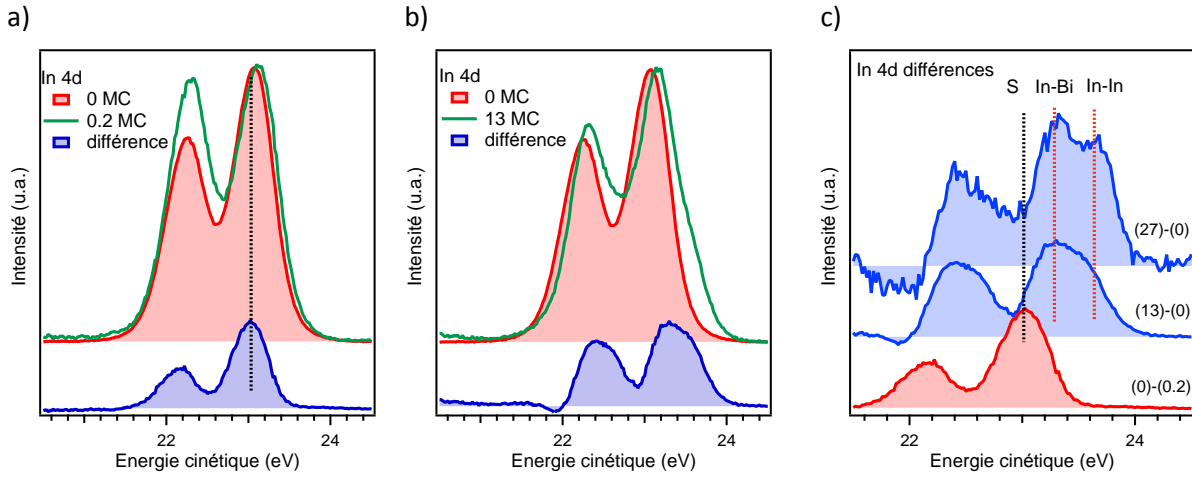


Figure IV-16 : Spectres In 4d et les différences entre 0 MC et a) 0,2 MC et b) 13 MC; c) spectres différence.

L'évolution des niveaux Bi 5d est plus marquée que sur la face A. Pour des dépôts faibles, la largeur des spectres Bi 5d_{5/2} sur la Fig. IV-15b montre la présence de plusieurs composantes qui persistent au-delà de quelques MC de Bi. Si l'on compare la soustraction [Bi 5d (0,2 MC) – Bi 5d (13 MC)] (Fig. IV-19) avec celle de la face A (Fig. IV-13b), on peut constater que, logiquement, l'intensité spectrale correspondante à la liaison Bi–As est plus importante pour la face B.

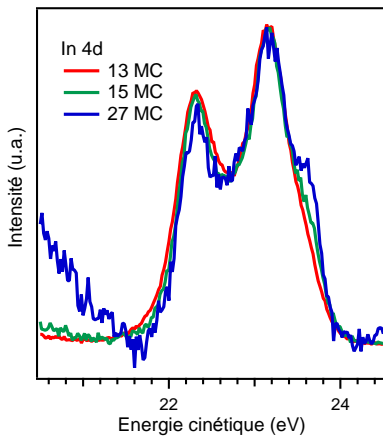


Figure IV-17 : Spectres In 4d à forts recouvrements de Bi.

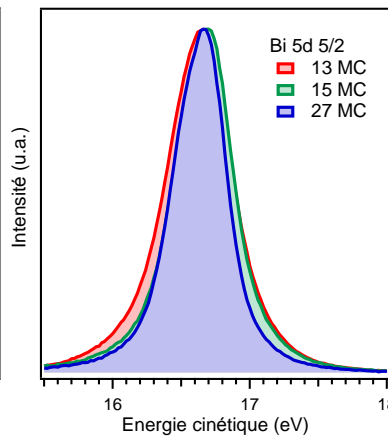


Figure IV-18 : Spectres Bi 5d_{5/2} à forts recouvrements de Bi.

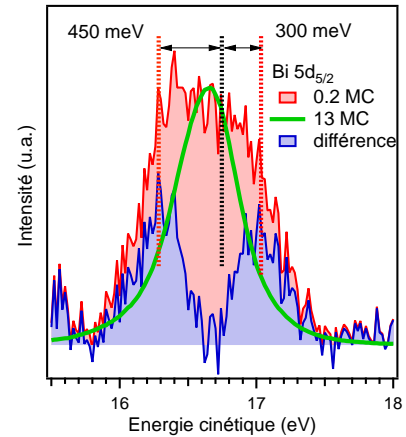


Figure IV-19 : Spectres Bi 5d_{5/2}. La comparaison et soustraction entre 0,2 et 13 MC de Bi.

Une autre constatation importante est que la largeur de Bi 5d_{5/2} continue à diminuer même pour les couches épaisses de Bi (Fig. IV-18). Si en même temps on tient compte de la persistance du signal de In 4d, ceci indique une croissance en îlots sur la face B. De façon similaire, le système GaAs(111)B pour une épaisseur de 2 MC de Bi mène à une formation d'îlots du Bi à l'interface [McGinley99]. Ceci a été confirmé par les mesures STM sur le système InAs(111)B [Hilner10].

4.2.2.3. Échantillons préparés par EJM

Pendant nos campagnes de mesures avec le rayonnement synchrotron à MAX-lab, nous avons travaillé aussi sur des échantillons préparés par EJM. Dans ce cas, le dépôt de Bi a été effectué dans la chambre d'épitaxie. Evidemment, comme déjà mentionné, les échantillons sont de bien meilleure qualité par rapport à ceux préparés par BIR.

Il y a cependant un petit problème concernant la face A. Dans la chambre d'épitaxie, après la croissance du substrat InAs, il est impossible de baisser rapidement la pression partielle de l'arsenic. Celui-ci se dépose, en petite quantité, de l'ordre de 0,5 MC, donc sur la face A terminée par In et il modifie ses propriétés. Nous avons déjà vu que As est plus électronégatif que In et Bi [Szamota-Leanderson11], il va former des liaisons avec Bi, comme sur la face B, ce qui compromet une bonne croissance épitaxiale de Bi. On peut le voir sur les Figs. IV-20a et IV-21a où l'épaulement à plus basse énergie cinétique de Bi $5d_{5/2}$ est la signature de cette liaison. Paradoxalement donc, on obtient des monocristaux de Bi de meilleure qualité sur la face A préparée par BIR.

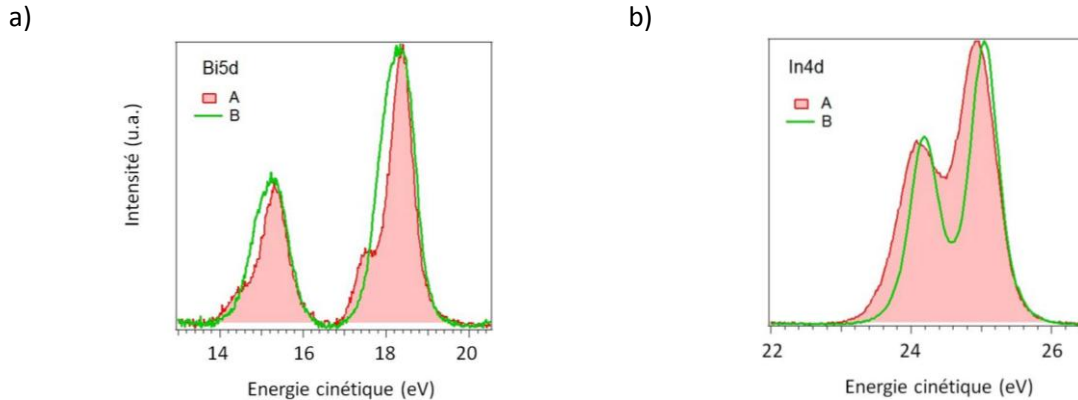


Figure IV-20 : Spectres Bi $5d$ et In $4d$ après dépôt de 4 MC de Bi par EJM sur InAs(111). On observe une reconstruction (2x2) pour les deux faces à température ambiante.

Par contre, sur la face B, le spectre In $4d$ ne contient que la composante de volume indiquant une interface Bi/InAs très homogène (Fig. IV-21b). On peut voir que dans la simulation sur la Fig. IV-21b il est nécessaire d'ajouter artificiellement une composante d'ajustement, marquée « S ». Cette composante a été déjà introduite dans la littérature [Andersson96, Szamota-Leanderson11], sans une explication plus profonde de son origine.

Recuits

Sur certaines interfaces, nous avons effectué des recuits. À l'origine, cette démarche avait pour but d'améliorer la qualité de l'interface et éventuellement de former une seule monocouche de Bi sur la surface de InAs. Ce but n'a pas été atteint car l'interface a un comportement plus complexe. Malgré cela, on obtient quelques renseignements intéressants sur l'évolution de l'interface grâce à l'étude des niveaux de cœur.

Les résultats pour les échantillons préparés par épitaxie, avec une couche de 15 MC de Bi, sont montrés sur les Figs. IV-22 à IV-25. Nous avons effectué deux recuits à des températures différentes, $T < 300^\circ\text{C}$ et $T > 300^\circ\text{C}$. Il n'a pas été possible de déterminer la température avec plus de précision.

Comme on peut s'y attendre, la croissance sur la face A est plus proche de mode couche-par-couche. Par conséquent, le signal de In $4d$ sur la surface non recuite est beaucoup plus faible sur la face A. Pour les niveaux Bi $5d$, on ne voit pas de différence entre la forme des spectres.

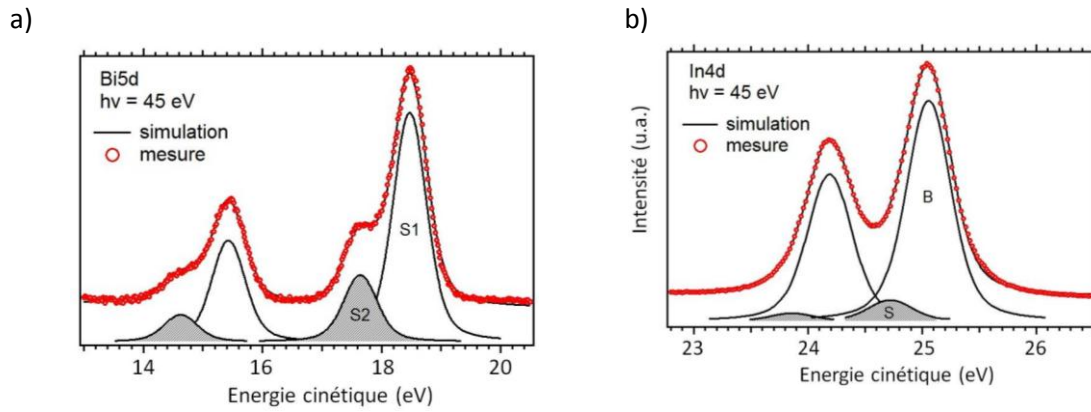


Figure IV-21 : interface 4 MC Bi/InAs(111) : a) Bi 5d de la face A ; b) In 4d de la face B (2x2).

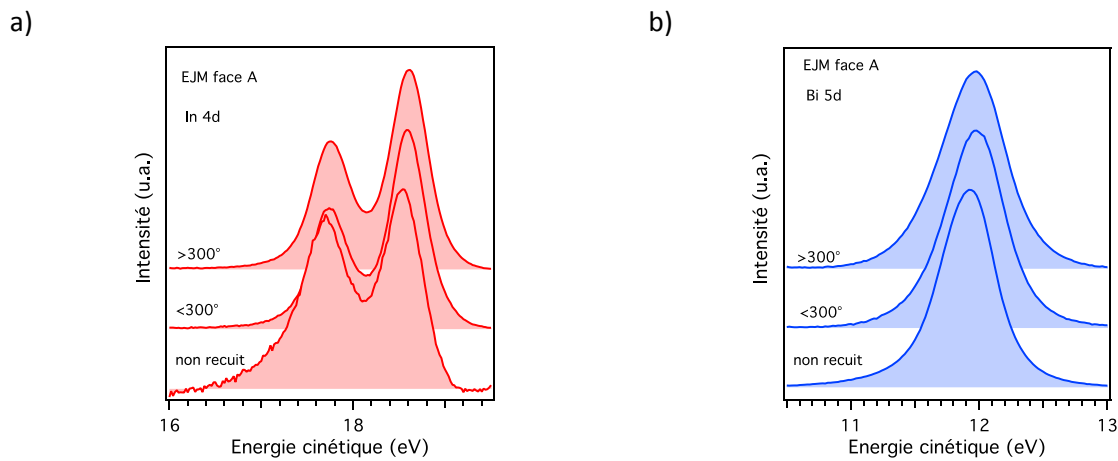


Figure IV-22: interface Bi/InAs(111)-A en fonction des recuits. a) In 4d b) Bi 5d_{5/2}

La réorganisation est importante après le premier recuit ($T < 300^\circ\text{C}$). On observe un déplacement chimique des niveaux In 4d sur la face A (Fig. IV-24a). Pour la face B, le spectre Bi 5d montre un épaulement marqué à basse énergie cinétique. La comparaison des spectres Bi 5d entre les deux faces est présentée sur la Fig. IV-24b.

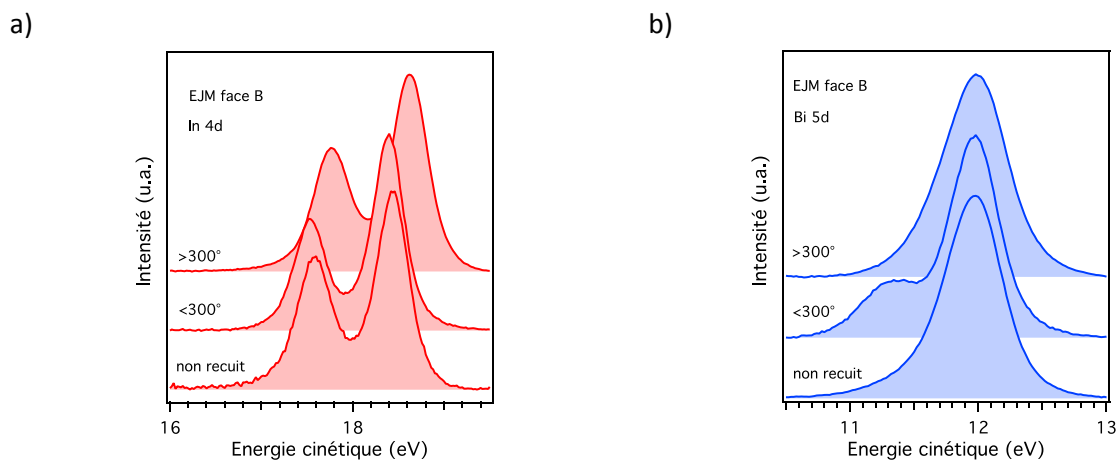


Figure IV-23 : interface Bi/InAs(111)-B en fonction des recuits. a) In 4d b) Bi 5d_{5/2}.

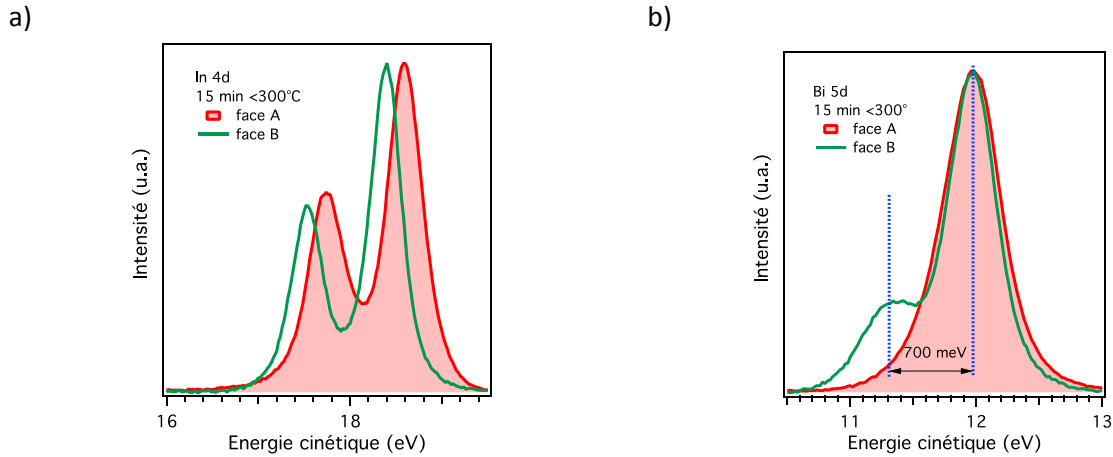
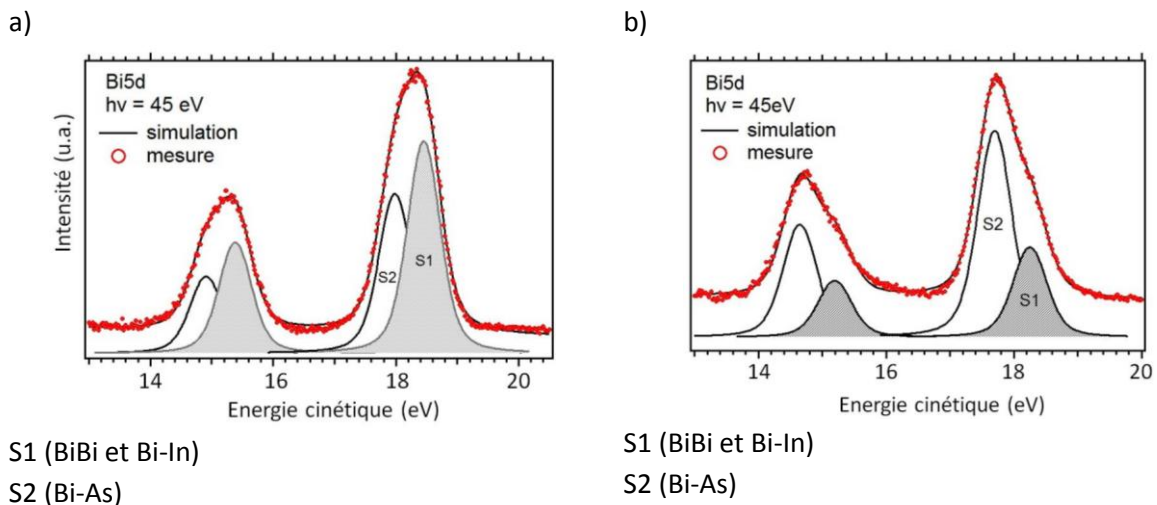


Figure IV-24 : Recuit à $T < 300^{\circ}\text{C}$: comparaison entre la face A (en rouge) et la face B (en vert) de a) In 4d et b) Bi 5d_{5/2}.

La position en énergie de l'épaule correspond bien aux résultats de la littérature, obtenus sur la même interface [Szamota-Leandersson11]. De plus, la simulation des spectres Bi 5d avant et après un recuit (Figs. IV-25a et b) est en bon accord avec cette même littérature.

La température $T > 300^{\circ}\text{C}$ est suffisante pour permettre aux deux faces de trouver un équilibre, ce qui se manifeste par les mêmes formes de spectres des deux niveaux de cœur et par les mêmes positions en énergie (Fig. IV-22 et 23).



S1 (BiBi et Bi-In)

S2 (Bi-As)

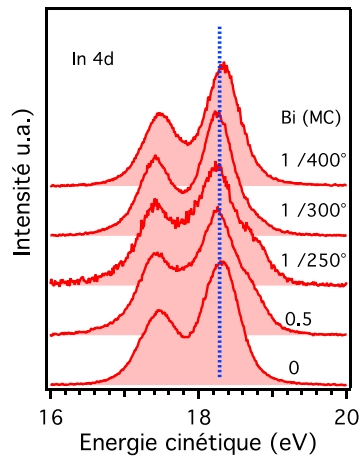
S1 (BiBi et Bi-In)

S2 (Bi-As)

Figure IV-25 : Niveau de cœur Bi 5d, de la surface 4 MC Bi/InAs(111) B (2x2), a) mesuré à température ambiante sans recuit b) à température ambiante après recuit.

Nous avons fait aussi une série de recuits sur la face B préparée par BIR et sur laquelle nous avons déposé 1 MC de Bi (Fig. IV-26). Les évolutions des spectres sont les mêmes que celles observées pour les échantillons préparés par EJM.

a)



b)

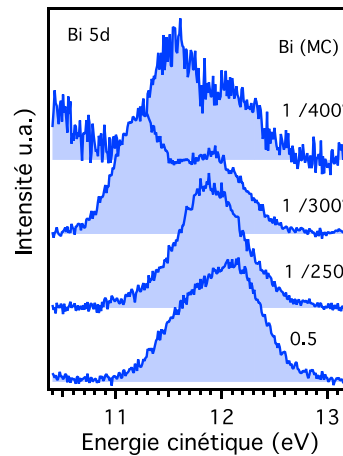


Figure IV-26 : interface Bi/InAs(111)-B préparée par BIR. La légende (1/400°) = 1 MC recuit à 400°C. Evolution en fonction des recuits de a) In 4d b) Bi 5d_{5/2}.

Conclusion

Nous avons montré que pour les surfaces préparées par BIR la face A est un meilleur substrat pour l'épitaxie de Bi que la face B. C'est la conséquence de la faible réactivité entre les atomes de Bi et cette surface terminée par In.

Curieusement, les échantillons préparés par EJM, où on obtient une bien meilleure qualité de surface, ne montrent pas une bonne de croissance de Bi, notamment pour la face A. Dans ce cas, la croissance épitaxiale est compromise par la présence résiduelle d'atomes d'As dans la chambre d'épitaxie qui se déposent (de l'ordre d'une demi monocouche) sur la surface terminée par l'In. La présence d'As est confirmée, dans les spectres Bi 5d, par l'apparition d'un épaulement à plus forte énergie de liaison par rapport à la composante de volume.

4.3. Spectroscopie des bandes de valence Bi / InAs(111) A et B

4.3.1. Surface propre

Pour contrôler la qualité de la préparation de nos substrats, nous avons d'abord mesuré les dispersions $E(k)$ sur les surfaces propres.

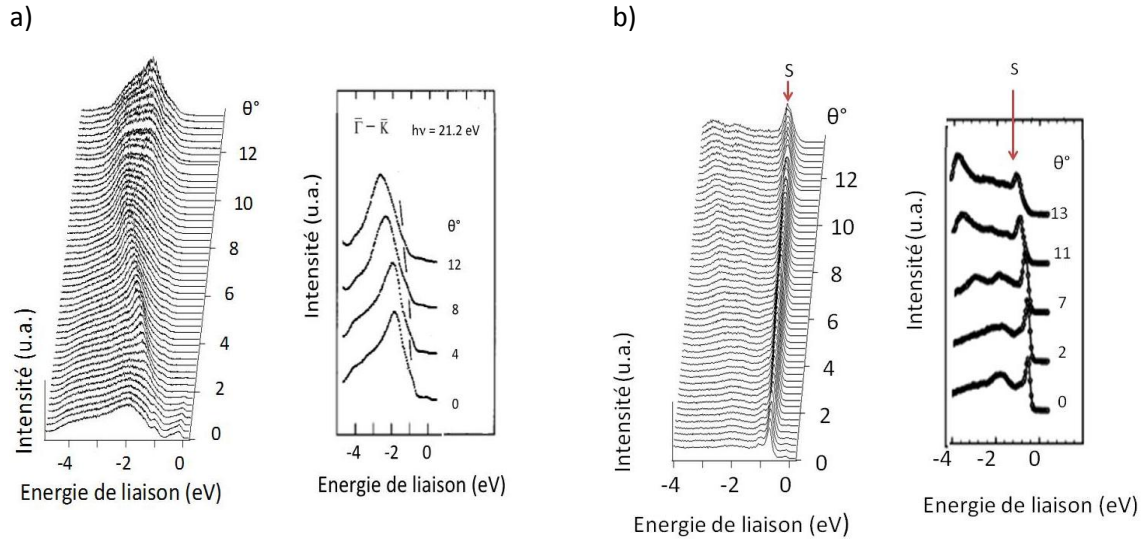


Figure IV-27: Comparaison des spectres des BV de la surface propre avec la littérature : a) face A, notre mesure (à gauche) et selon [Olsson96b] (à droite) ; b) face B : notre mesure (à gauche) et selon [Szamota-Leandersson06], (à droite).

Les structures de bandes de la face A et de la face B portent des signatures distinctes à cause de la différence dans la terminaison atomique (Fig. IV-27). Bien entendu, les bandes correspondant au volume ont la même dispersion dans les deux cas. On peut clairement les distinguer sur les spectres des deux surfaces (Figs. IV-28c et IV-28a), en comparant avec le calcul (Fig. I-7b) [Chelikowsky76].

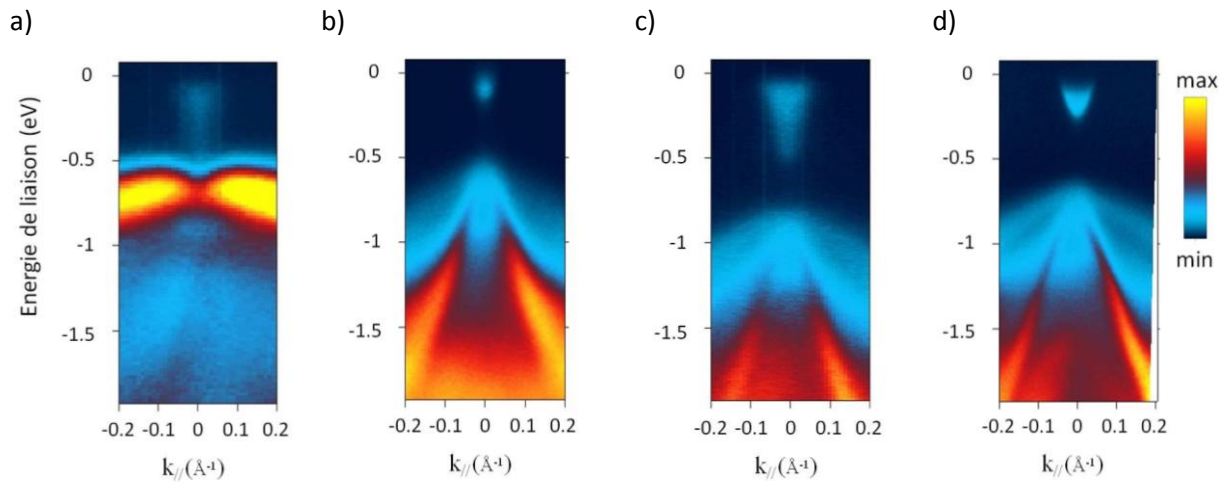
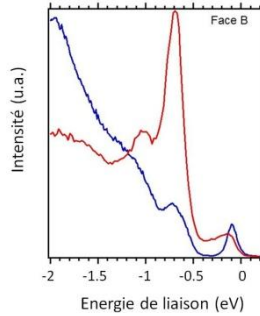


Figure IV-28 : Spectres de la bande de valence de la surface propre : a) Face B préparée par BIR ; b) Face B préparée par épitaxie ; c) face A préparée par BIR ; d) face A préparée par EJM.

L'état de surface a une intensité très prononcée sur la face B (Fig. 28a) préparée par BIR. Cet état, avec une faible dispersion autour de l'énergie de liaison de 0,7 eV (Fig. IV-27b), est placé dans le gap de volume, comme on peut le voir sur la Fig. IV-29 où l'on compare des spectres de la face A et B à l'émission normale. Les deux surfaces ont été préparées par BIR (Figs. IV-29a et b, en rouge).

a)



b)

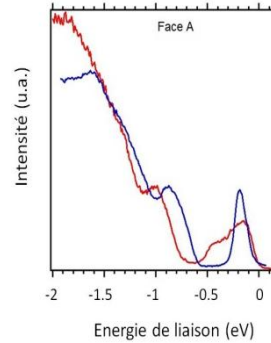


Figure IV-29 : Comparaison des spectres de la bande de valence en émission normale : a) face B préparée par BIR (rouge) et par épitaxie (bleu). Les spectres sont extraits respectivement de la Fig. 1a et 1b ; b) face A préparée par BIR (rouge) et par épitaxie (bleu). Les spectres sont extraits respectivement de la Fig. 1c et 1d.

Une explication de l'origine de cet état est proposée dans la publication [Mankefors99]. À cause de l'asymétrie de potentiel, la surface est instable. En conséquence, les atomes d'arsenic résidant dans la première couche relaxent vers le volume dans le but de maintenir l'hybridation sp^3 des orbitales. On suggère donc que l'état dispersif à -0,7 eV provient de l'atome As relaxé. On peut remarquer ici, comme déjà mentionné dans le Chapitre 1, que la face B n'est pas reconstruite.

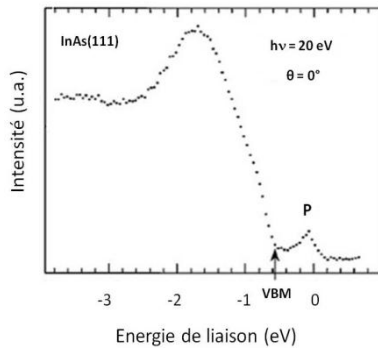
Il est cependant intéressant de noter que lorsque l'échantillon est préparé par épitaxie, l'état de surface de la face B n'est plus présent. Pour les deux faces, le gap est bien plus clairement défini quand les échantillons sont préparés par épitaxie et sa largeur correspond à la valeur dans InAs cristallin. La raison de cette différence entre les deux modes de préparation peut provenir du fait que le bombardement ionique génère des défauts. La surface est de ce fait moins homogène, ce qui induit des gaps de tailles différentes, comme on peut le constater sur la Fig. IV-29. Au voisinage du centre de la ZB, on observe pour les deux faces, la présence d'une couche d'accumulation d'électrons (Fig. IV-28 et Fig. IV-30). Elle est due à la courbure des bandes sur la surface. La couche d'accumulation a été identifiée pour la première fois par Olsson *et al.* [Olsson96a]. D'après la Fig. IV-30, nos mesures reproduisent celles de la littérature.

4.3.2 Formation du monocristal de Bi

4.3.2.1 Dispersion au voisinage de Γ et M

Les études des niveaux de cœur (§ 4.1) montrent une très bonne épitaxie sur la face A de InAs(111), contrairement à la face B. Il a été conclu que la raison principale est la différence de réactivité entre Bi et respectivement In et As. Une très faible interaction de Bi avec In sur la face A permet la formation d'un monocristal d'orientation (111) de très haute qualité. Sur la face B, on peut aussi obtenir un monocristal, mais seulement après la dépôt d'une couche épaisse de Bi (> 50 MC). Dans ce cas, le monocristal est le résultat de la fusion des îlots formés à l'étape initiale du dépôt.

a)



b)

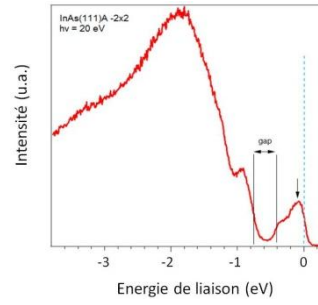


Figure IV-30 : a) BV de la surface InAs(111)-(2x2), en émission normale. L'état de surface "P" correspond à la couche d'accumulation d'électrons [Olsson96a] ; b) notre mesure de la BV de InAs(111)A - (2x2).

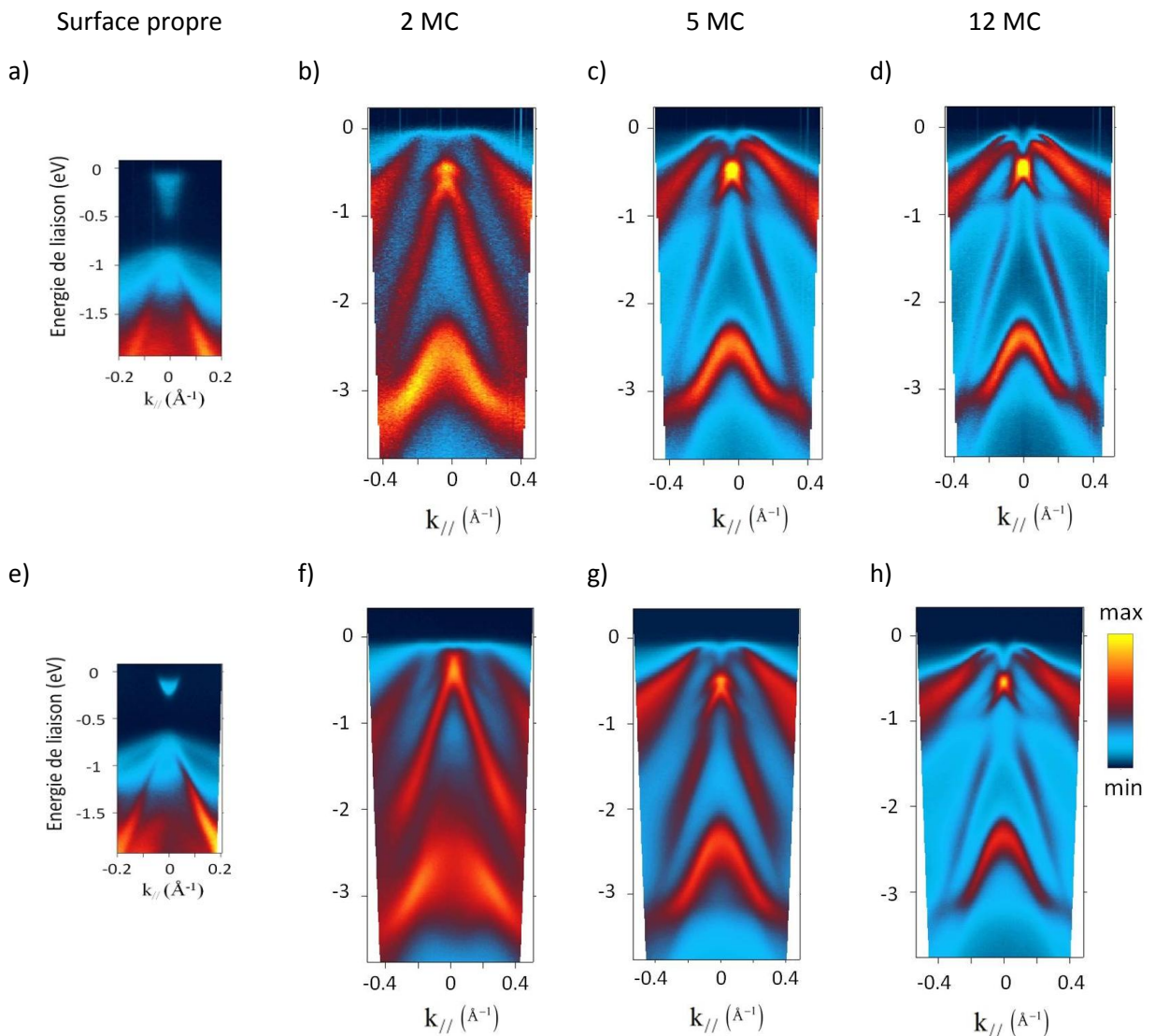


Figure IV-31 : Bi/InAs(111)-A dans la direction $\bar{G}-\bar{M}$, surface préparée par BIR : a) surface propre ; b) 2 MC ; c) 5MC ; d) 12 MC ($h\nu = 20$ eV). Surface préparée par épitaxie : e) surface propre ; f) 2 MC Bi ; g) 5 MC ; h) 12 MC ($h\nu = 18$ eV);

Dans la discussion suivante, on s'intéressera seulement à la face A et, dans un premier temps, on comparera la croissance sur la surface préparée par BIR et par épitaxie. La Fig. IV-31 donne un aperçu

de cette évolution. Pour les deux modes de préparation, l'évolution de la structure électronique est très similaire. Après avoir déposé 2 MC de Bi, les bandes de bismuth dominant les spectres. La largeur des bandes s'affine avec l'épaisseur du film jusqu'à peu près 10 MC.

Ce résultat confirme les conclusions obtenues dans l'analyse des niveaux de cœur. Une analyse plus fine, présentée sous forme des spectres à l'émission normale sur la Fig. IV-32, montre quelques petites spécificités dues à la différence dans la préparation du substrat.

Les Figs. IV-32a et b indiquent qu'après avoir déposé 2 MC (en bleu), les états électroniques de Bi dominant au voisinage du niveau de Fermi et sont placés dans le gap de InAs(111)-A (en rouge). Cette tendance apparaît déjà pour 0,5 MC de Bi (courbe verte sur la Fig. IV-32b). Le pic à l'énergie de liaison de 0,4 eV avec une forte intensité est une structure caractéristique de Bi. Ce pic a été largement discuté dans la littérature et il a été attribué à la résonance de surface [Hirahara07a].

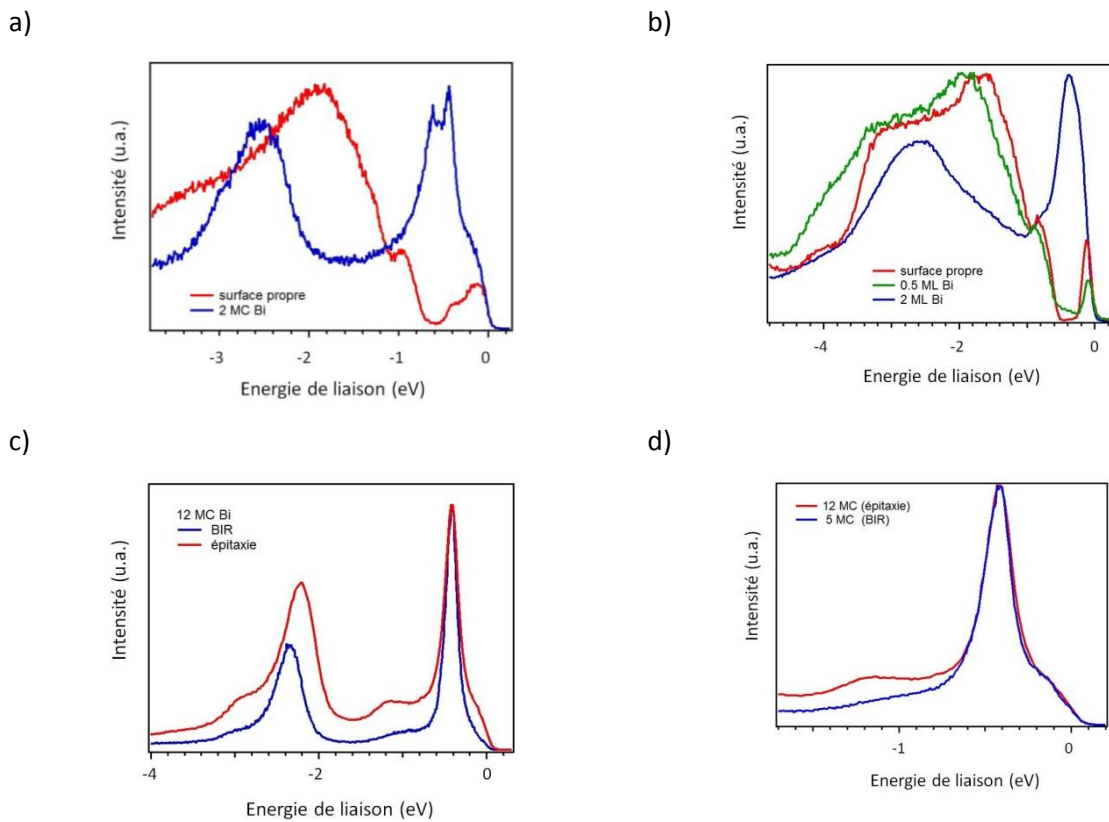
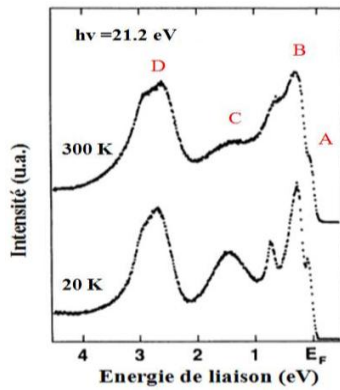


Figure IV-32 : Spectres à l'émission normale de la surface InAs(111)-A et de l'interface Bi/ InAs(111)-A : a) la surface du substrat préparée par BIR : surface propre (rouge) et avec 2 MC de Bi (bleu) ; b) la surface du substrat préparée par épitaxie : surface propre (rouge) et avec 2 MC de Bi (bleu) et 0,5 MC de Bi (vert) ; c) 12 MC de Bi sur la surface de InAs préparée par BIR (bleu) et sur la surface de InAs préparée par épitaxie ; d) 5 MC de Bi sur la surface de InAs préparée par BIR (bleu) et 12 MC de Bi sur la surface de InAs préparée par épitaxie (rouge).

Pour le film de 12 MC de Bi, les bandes apparaissent plus larges sur le substrat préparé par épitaxie (Fig. IV-32c). À première vue, c'est un résultat paradoxal, car la surface préparée par épitaxie est bien meilleure, comme constaté déjà plusieurs fois (voir par exemple Figs. IV-31a et IV-31e). Comme nous l'avons déjà expliqué dans le § 4.2.2.3, ce comportement est dû à la présence résiduelle d'arsenic dans la chambre de croissance. Celui-ci se dépose, en petite quantité, de l'ordre de 0,5 MC, sur la face A terminée par In et modifie ses propriétés. Par conséquent, les liaisons de Bi avec les atomes d'arsenic résiduel vont compromettre la bonne croissance épitaxiale de Bi.

a)



b)

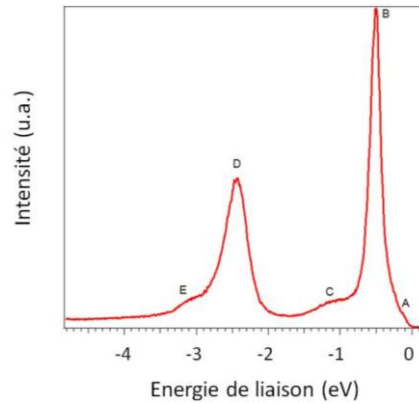


Figure IV-33 : a) Spectres de photoémission en émission normale sur un monocristal massif [Patthey94] ($h\nu = 21.2$ eV).
b) Notre mesure sur 12 MC Bi/InAs(111)-A préparée par BIR ($h\nu = 20$ eV, 300K).

En fait, il suffit de déposer seulement 5 MC sur la surface préparée par BIR et la qualité de cette couche est équivalente aux 12 MC de Bi sur la surface préparée par EJM (Fig. IV-32d).

Les spectres de photoémission de la surface Bi(111) témoignent aussi sur la présence des états de surface. La photoémission d'un de ces états (structure A, Fig. IV-33a) situé à l'énergie de liaison de 0,2 eV a été expérimentalement observée à plusieurs reprises [Jezequel86, Jezequel97, Tanaka99a, Tanaka99b, Patthey94, Ast04].

Une comparaison de nos mesures avec les résultats obtenus sur un monocristal massif [Patthey94] montre un bon accord (Fig. IV-33). Notre spectre mesuré à 300K montre toutes les structures ; seulement la résonance de surface à 0,4 eV présente une intensité bien plus forte. La qualité du monocristal épitaxié est donc supérieure à celle d'un échantillon massif.

Ceci est vrai d'une façon plus générale, par exemple, en comparant les spectres au point M de la Fig. IV-37b (monocristal massif) et de la Fig. IV-36. Il est fort probable que la préparation par bombardement d'un monocristal massif génère des défauts qu'on n'arrive pas à éliminer par des recuits, tandis que la surface préparée par épitaxie reste intacte.

Une explication plus fondamentale des états de surface de Bi a été proposée plus récemment [Koroteev04]. Une confrontation entre les mesures et le calcul prouve la présence d'un fort couplage spin-orbite qui lève la dégénérescence en spin. Ce couplage influence fortement la dispersion des états de surface (voir la Fig. IV-34a) et définit aussi la forme de la surface de Fermi. Le spectre ARPES de la littérature conforte ces prévisions théoriques (Fig. IV-34b et 34d) et nos résultats (Fig. IV-34c) sont en très bon accord avec ces résultats. La Fig. IV-34d montre la dispersion des bandes calculée pour la surface (111) du cristal de Bi [Koroteev08].

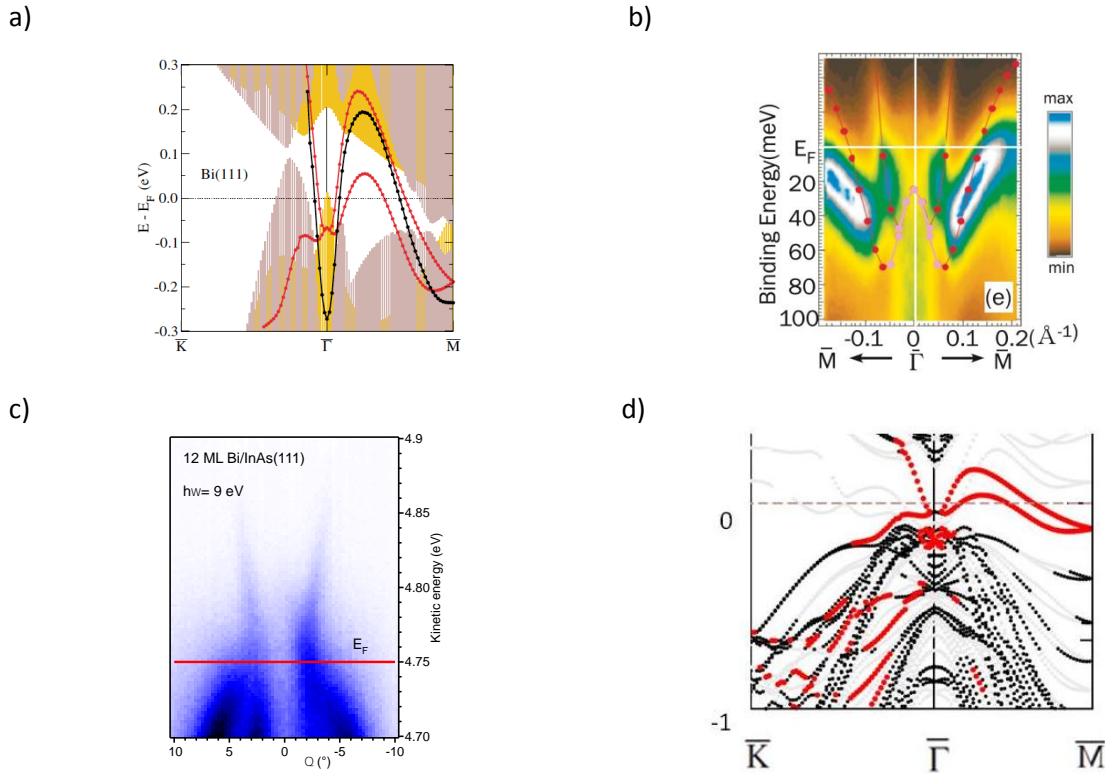


Figure IV-34 : a) Etats de surface de la surface Bi(111) calculés sans (noir) et avec (rouge) couplage spin-orbite. Les parties coloriées correspondent à la projection des états de volume ; en jaune avec le couplage spin-orbite [Koroteev04] ; b) La structure électronique mesurée et calculée au voisinage de deux points de haute symétries sur la surface de Bi(111). En rouge sont les états de surface et en rose des résonances de surface, les deux calculés [Hirahara06] ; c) Notre mesure ARPES dans la direction $\bar{G}-\bar{K}$ sur 12 MC de Bi/InAs(111)-A ; d) Calculs de dispersion de bandes [Koroteev08] (les états de surface sont indiqués en rouge).

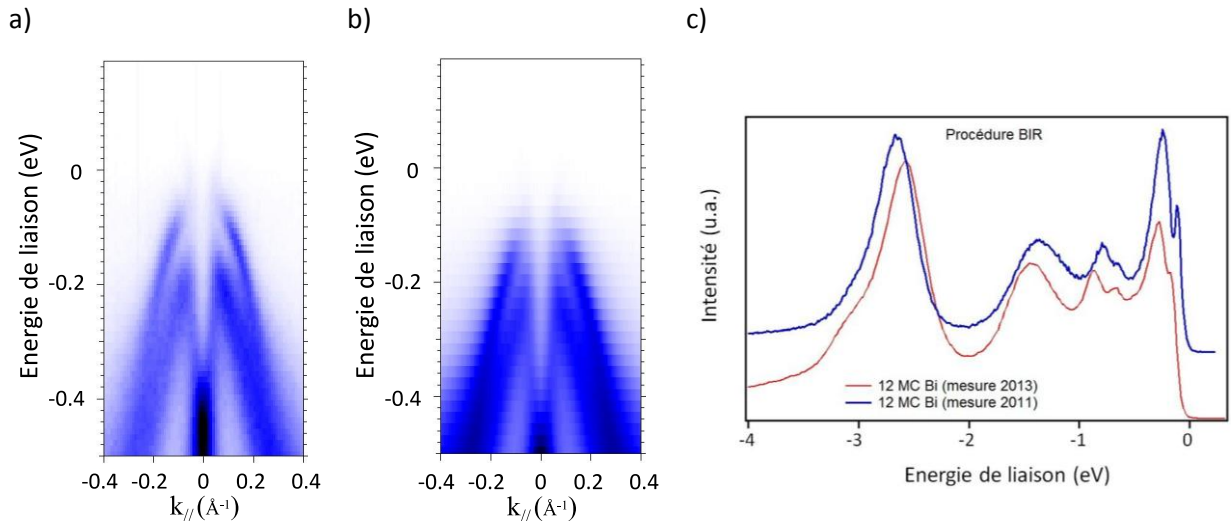


Figure IV-35 : Détail au voisinage de niveau de Fermi pour mettre en évidence les états de surface des spectres de la Fig. IV-31 (e) et (h), c'est-à-dire pour 12 MC. Substrat préparé par (a) BIR et (b) par épitaxie ; (c) comparaison des intensités hors émission normale, en $k_{||} = 0,11 \text{ \AA}^{-1}$, de (a) (bleu) et de (b) (rouge).

Les états de surface sont aussi un bon test de la qualité du monocristal. En regardant plus près les images ARPES des Figs. IV-31d et 31h, c'est-à-dire les films de 12 MC de Bi sur des substrats préparés par BIR et par EJM, on confirme de nouveau la meilleure qualité du monocristal de Bi déposé sur la

surface préparée par BIR (Figs. IV-35a et 35b). Cette différence est encore mieux confirmée sur les spectres (Fig. IV-35c) extraits au point $k = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ de ces images. Clairement, l'état de surface près de E_F est bien plus marqué sur monocristal de Bi déposé sur la surface préparée par BIR.

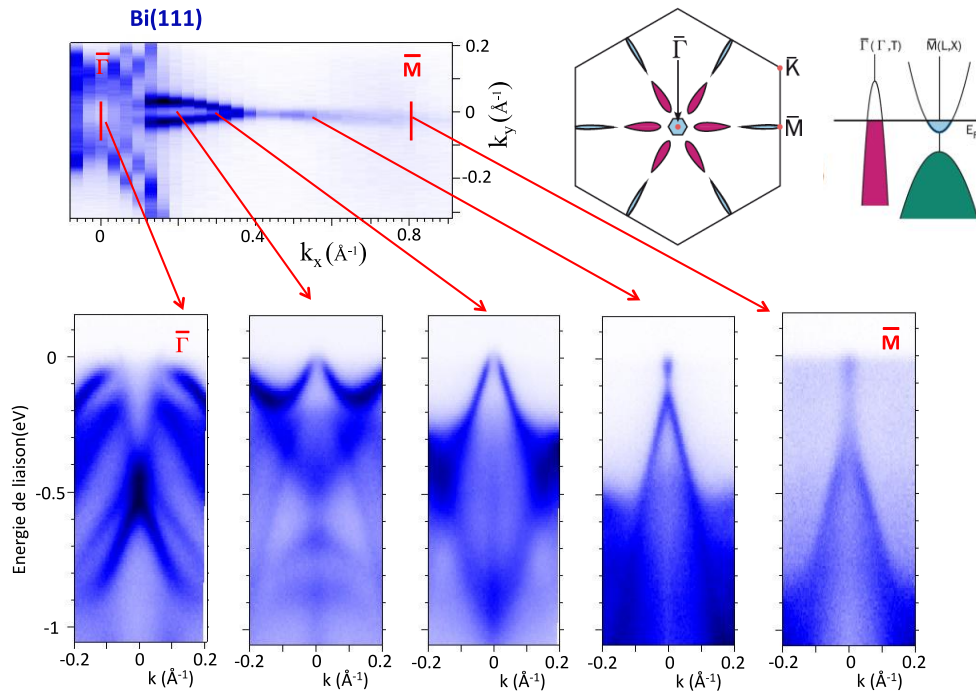


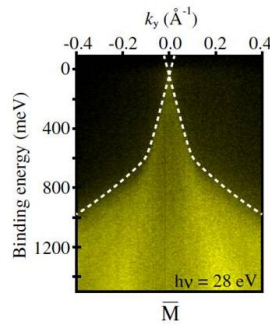
Figure IV-36. En haut : la surface de Fermi entre Γ et M , vue schématique de la surface de Fermi, et une représentation qualitative de la structure électronique aux points Γ et M . En bas : spectres ARPES le long de la ligne de haute symétrie entre Γ et M .

Pour compléter la description de la structure électronique, nous montrons sur la Fig. IV-36 l'évolution des bandes du monocristal de Bi entre les points Γ et M . La surface de Fermi, mesurée avec un pas de $0,033 \text{ \AA}^{-1}$, est en haut de cette figure avec son schéma et une représentation de la structure électronique aux points Γ et M . Ici, l'intention n'était pas d'avoir une cartographie très détaillée de la surface de Fermi, mais de montrer que la dispersion des bandes est conforme aux prévisions théoriques, par exemple, [Koroteev04, Koroteev08] et ainsi qu'aux résultats expérimentaux (par exemple [Hirahara06, Hofmann06, Ohtsubo13]).

Il est à remarquer qu'au point M l'intensité du signal est très faible. Pourtant, nous avons obtenu la dispersion avec un bon contraste, supérieur à celui dans la mesure ARPES de la surface du cristal massif de Bi [Ohtsubo13], si l'on compare le dernier spectre en bas de la Fig. IV-36 et la Fig. IV-37a.

Le point M a la particularité d'être placé au milieu entre deux points Γ . On peut s'attendre donc que les états de surface soient dégénérés en ce point, ce qui a été prévu par calcul (voir la Fig. IV-37b [Koroteev04]). Il est difficile de séparer ces états de surface des états de volume, aussi présents en M . Notre spectre ARPES montre clairement une dispersion des bandes variant fortement en k et qui sont probablement un mélange des états de surface et de volume. La qualité de l'échantillon ne permet pas une telle observation sur le spectre de la Fig. IV-37b.

a)



b)

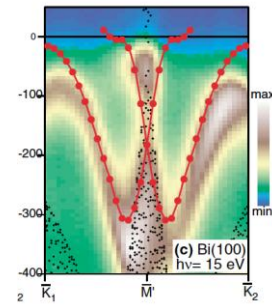


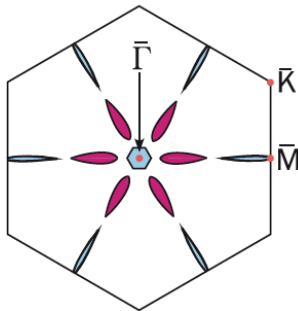
Figure IV-37 : a) Image ARPES dans la direction MK [Ohtsubo13] ; b) Structure électronique au point M. Les points noirs représentent la projection de la structure électronique de volume. Les points et lignes en rouge montrent les états de surface [Koroteev04].

4.3.2.2. Surface de Fermi au voisinage de Γ

La surface de Fermi contient des informations clés sur les propriétés électriques, magnétiques, optiques et thermiques des matériaux. D'une façon fondamentale, la mesure de la surface de Fermi représente un test crucial des calculs de la structure électronique. Une représentation schématique de la surface de Fermi de Bi(111) est montrée sur la Fig. IV-38.

Une des séries de nos spectres ARPES, enregistrés avec des photons de 9 eV, permet de construire les surfaces iso-énergie et donc aussi la surface de Fermi. Pour la construction de chaque surface, l'intensité de photoémission est intégrée sur un intervalle d'énergies de 150 meV. Ces mesures (Fig. IV-39) ont été faites pour différentes épaisseurs de Bi ; ce sont les mêmes échantillons comme sur la Fig. IV-31. On peut constater que la surface de Fermi forme ses traits caractéristiques dès 2 MC et, dans la barre d'erreurs de la mesure, elle est entièrement construite à partir de 5 MC. Nos mesures sont bien comparables à celles de la littérature (Fig. IV-38b).

a)



b)

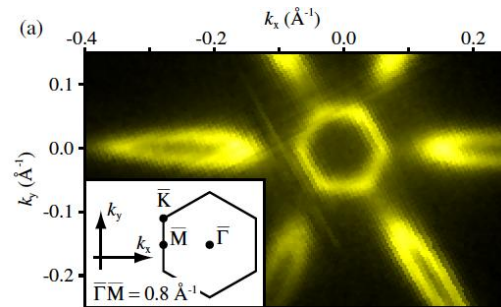


Figure IV-38 : a) Représentation schématique de la surface Fermi de Bi(111) dans la zone de Brillouin de surface [Hirahara06] ; b) Surface de Fermi déterminée par ARPES [Ohtsubo13].

4.3.3. Formation d'un monocristal de Sb sur le film Bi/InAs(111)-A

Une fois prouvé que nous pouvons obtenir un monocristal de Bi(111), l'étape suivante est de préparer des IT sur ce substrat. Le premier candidat naturel est l'antimoine. Sb(111) a une structure atomique et électronique semblable à celle de Bi(111). Il forme facilement des alliages avec Bi et $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0,07 < x < 0,2$) a été identifié comme le premier IT 3D [Hsieh09]. L'antimoine a une structure électronique plus simple que celle du bismuth ; il a donc fait l'objet de nombreuses études, par

exemple [Bian12] et les références citées dans cet article. Sb est aussi un semi-métal, avec un gap négatif et, de plus, il possède un ordre topologique non trivial. Une paire d'états de surface (Fig. IV-40d) dédoublés par effet Rashba et placés dans le gap se forme sur la surface (111). Comme c'est le cas pour bismuth, le couplage spin-orbite joue un rôle important dans la distribution des états de surface. Les états de surface se croisent en un point de Dirac au milieu de la ZB.

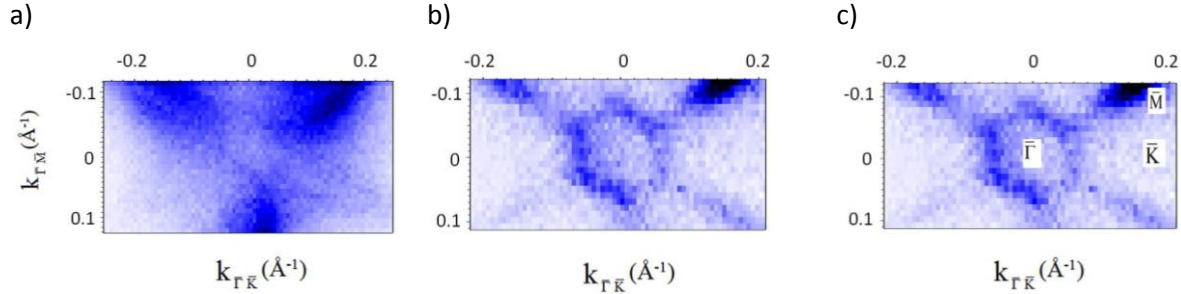


Figure IV-39, Surfaces de Fermi mesurée avec une énergie de photons de 9 eV de Bi/InAs(111)A pour : a) 2 MC de Bi ; b) 5 MC de Bi ; c) 12 MC de Bi.

Nous avons préparé un monocristal de Sb(111) sur le substrat de 15 MC de Bi /InAs(111)-A (Fig. IV-40a, b). Pour avoir une bonne qualité de cristal, il faut déposer un film de plus de 10 de MC de Sb. La raison principale consiste dans le fait que les atomes de Sb forment des clusters en quittant l'évaporateur. La formation du film devient donc homogène seulement après avoir déposé l'équivalent de plusieurs monocouches. Lors de notre travail, nous n'avons pas disposé d'évaporateur spécifique qui décompose ces clusters en atomes individuels. Dans ces conditions, il est impossible de déposer un film de l'épaisseur de 1 ou 2 MC. Pour les couches de ces épaisseurs, nous avons observé par ARPES des bandes très peu contrastées.

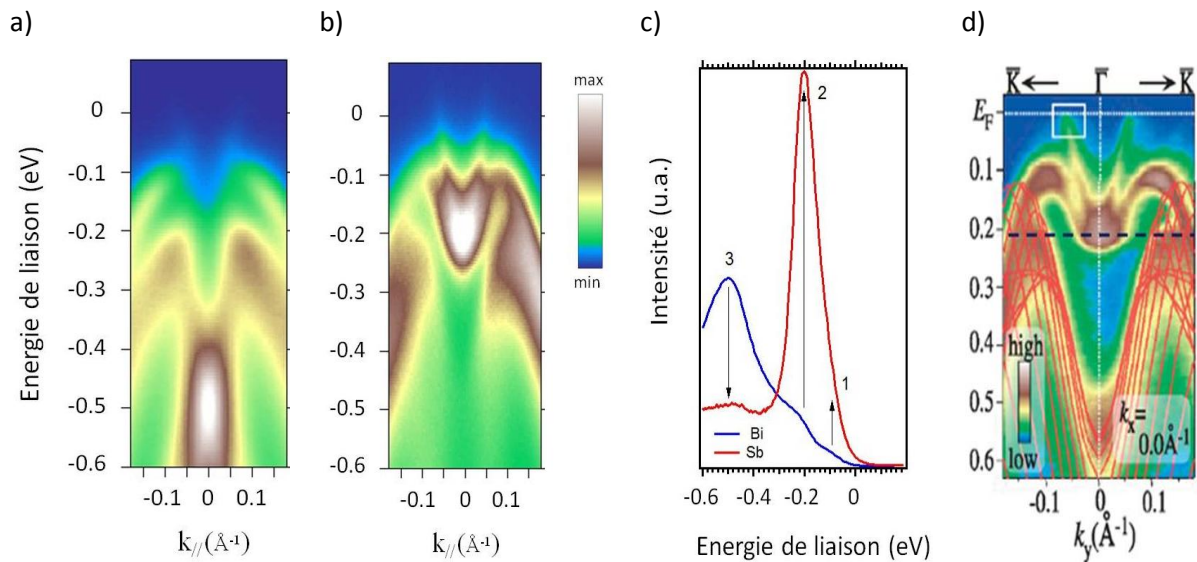


Figure IV-40 : Spectres ARPES de la face (111) : a) du monocristal Bi préparé sur la surface InAs(111)-A ; b) de la face (111) du monocristal de Sb (8 MC) préparé sur la couche tampon Bi(111); (c) comparaison des spectres BV Bi (a) et Sb (b) au point Γ ; (d) spectre ARPES de Sb(111), la surface est préparée par clivage d'un cristal massif. Les états de volume calculés sont représentés en rouge [Sugawara06].

Les cristaux Bi (Fig. IV-40a) et Sb (Fig. IV-40b) peuvent être utilisés comme substrats pour la croissance de films $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$.

Il faudrait noter que plus le film Sb devient fin, plus le gap semi-métallique s'élargit. Ceci n'est pas le cas lorsque l'on dépose le film Sb sur le substrat Si(111) terminé par Bi, où une forte interaction à l'interface entre le film et le substrat supprime l'effet tunnel et ainsi exclut l'ouverture du gap [Bian12].

4.3.4. La couche d'accumulation aux surfaces Bi / InAs(111)A et B (2x2)

Dans le Chapitre 1, il a été mentionné que les semi-conducteurs InN et InAs sont particulièrement intéressants car ils manifestent, comme une propriété intrinsèque, une courbure de bande vers le bas donnant lieu à une accumulation d'électrons en surface. La région de surface a une densité de charge plus élevée qu'en volume du matériau [Lu03, Stampfl00, King10]. La courbure s'étend sur une distance faible, de l'ordre de 20 nm [King10], ce qui impose une quantification des énergies des électrons dans la direction perpendiculaire à la surface. La présence de ce gaz-2D à haute densité d'électrons près de la surface diminue la taille du gap par rapport à celui du volume [King10]. Ces effets sont connus dans le volume des semi-conducteurs très fortement dopés [Berggren81].

Curieusement, après avoir déposé ensuite recuit quelques MC de Bi sur la surface A et B de InAs(111), nous avons observé que la couche d'accumulation du substrat n'a pas été altérée. Au contraire, l'intensité spectrale de ces états est extrêmement élevée et elle est comparable à l'émission provenant des états de bandes de volume. La couche d'accumulation mesurée dans nos expériences est toujours moins profonde sur la face A (< 200 meV) que sur la face B (~250 meV), Fig. IV-41. Nous observons deux niveaux quantiques sur la face B.

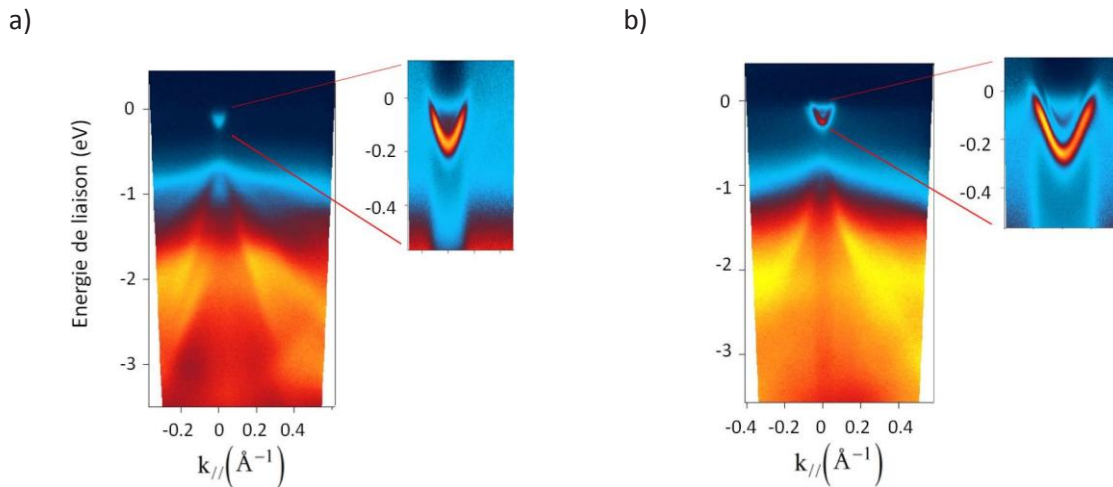


Figure IV-41 : 4 MC de Bi recuites et déposées sur InAs(111) : a) face A ; b) face B.

Les mesures ARPES à la température ambiante et à l'hélium liquide (environ 50K) donnent des éléments complémentaires pour mieux comprendre le comportement de ce gaz-2D. Comme attendu, le rétrécissement du gap se produit à la température ambiante. Sur la Fig. IV-42a, on montre schématiquement, par des lignes horizontales, la variation du gap avec la température. À basse température, on observe un rétrécissement de la couche d'accumulation, ce qui traduit une diminution de la quantité d'électrons.

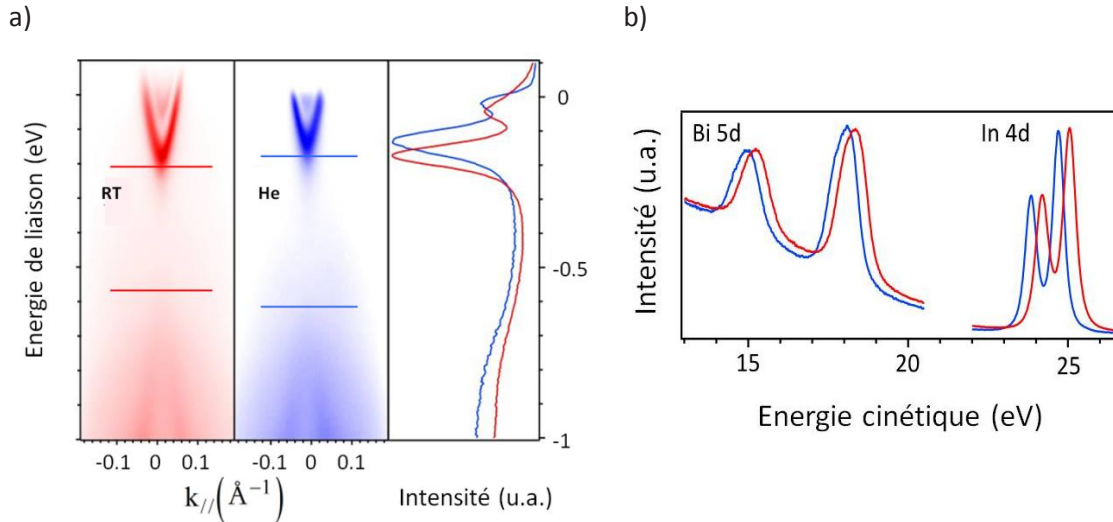


Figure IV-42 : a) Spectres ARPES de la surface Bi/InAs(111)-B mesurés à la température ambiante (rouge) et à 50K (bleu). L'intensité spectrale en $k = 0$ est sur le panneau à droite. Les lignes horizontales indiquent la largeur du gap ; b) Niveaux de cœur Bi 5d et In 4d mesurés à la température ambiante (rouge) et à 5 K (bleu) montrant clairement un déplacement de 250 meV.

Cette diminution de la charge dans la couche d'accumulation modifie l'écrantage des électrons sur les niveaux internes et augmente donc leur énergie de liaison. Nous avons déterminé un déplacement chimique de 250 meV entre les deux températures (Fig. IV-42b). Nous avons observé un comportement similaire sur l'interface Bi/InAs(100) (Fig. III-33c).

À partir de nos mesures, nous avons calculé de la masse effective du premier état quantique de l'interface Bi/InAs-B. La masse effective une grandeur importante car elle est reliée à la mobilité des électrons, donc à la conductivité. D'une façon générale la mobilité des électrons peut être augmentée dans les gaz-2D.

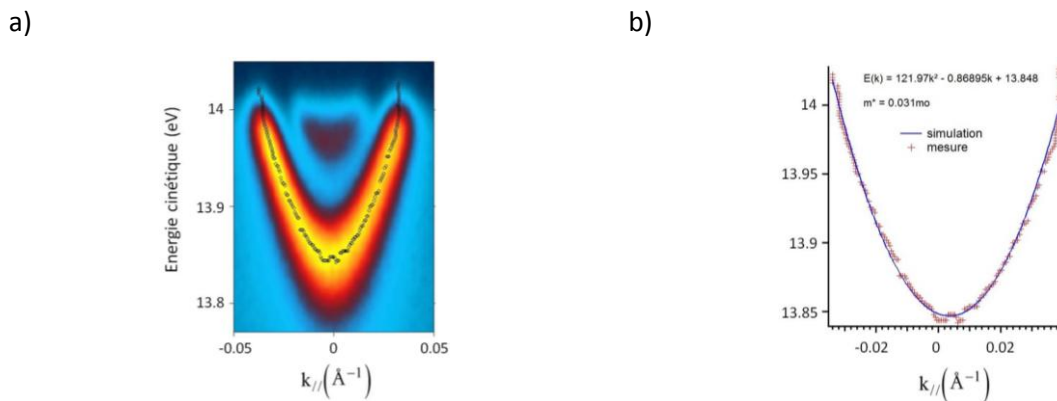


Figure IV-43 : a) 4MC Bi/InAs(111)B (2x2), à 50K, spectre de photoémission. La courbe parabolique formée de points en noir représente l'ajustement du profil ; b) calcul de la masse effective à partir de nos résultats par le tracé de profil de cette dispersion 2 DEG.

La masse effective m^* est égale à

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}$$

Dans une première approximation on considère que la dispersion mesurée est parabolique. À partir de nos spectres, on détermine le rapport entre la masse effective et la masse de l'électron libre $m^*/m_0=0,031$.

Cette valeur est proche de celle de InAs trouvée dans la littérature $m^*/m_0=0,023$. La valeur de la masse effective peut être fortement influencée par la présence de défauts et par l'interaction avec les phonons dans le cristal. Ces deux mécanismes expliqueraient la différence entre notre mesure et la valeur de la littérature.

Conclusion

Les mesures de la bande de valence par ARPES confirment que sur la surface InAs(111)-A nous obtenons la formation d'un monocristal de Bi de très haute qualité. Les spectres de la bande de valence mesurés au voisinage de $\bar{\Gamma}$ et dans la direction $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ sont comparables avec ceux publiés dans la littérature et obtenus sur les monocristaux de Bi déposés sur la surface de silicium.

Sur ce substrat de Bi nous avons déposé une couche mince de Sb (8 MC) dont la structure électronique est bien comparable à la face (111) d'un monocristal de Sb.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié, par la spectroscopie de photoélectrons, des couches minces de Bi déposées sur les faces cristallographiques (100) et (111) d'InAs. Les surfaces ont été préparées par la méthode conventionnelle : bombardement ionique suivi par des recuits. Dans quelques cas, la surface (111) a pu être préparée aussi par l'épitaxie par jets moléculaires.

L'analyse des niveaux électroniques profonds et des spectres de la bande de valence montre que la croissance est fortement influencée par la terminaison de la surface.

Une faible réactivité de Bi avec les atomes d'indium est confirmée sur le substrat InAs(100) (4x2). Après le dépôt de Bi les états de surface du substrat sont conservés et les états électroniques de Bi se placent dans les gaps des états d'InAs.

Dans le cristal d'InAs, le bismuth agit comme un donneur ; son dépôt sur la surface d'InAs(100) induit la courbure des bandes, comme en témoigne l'apparition de la couche d'accumulation d'électrons.

L'auto-organisation des atomes d'indium en chaînes unidimensionnelles sur la surface InAs(100) n'est modifiée ni par la croissance de couches minces de bismuth, ni par des recuits de celles-ci. Après le recuit les atomes de bismuth forment aussi des rangées unidimensionnelles, mais dans la direction perpendiculaire aux chaînes d'indium.

L'unidimensionnalité des structures sur la surface d'InAs(100) donne des signatures claires dans les spectres. Nous avons utilisé les quatre combinaisons possibles entre l'orientation du vecteur \mathbf{E} des photons et la mesure de dispersion angulaire (θ) \mathbf{E} et θ peuvent être perpendiculaires ou parallèles aux chaînes d'In (Bi). De fortes résonances sont observées dans les états de surface.

Le résultat le plus marquant dans la croissance de Bi sur la face InAs(111)-A est la formation d'un monocristal de Bi de très haute qualité pour les films à partir de 10 MC. Jusqu'à présent, les travaux publiés dans la littérature s'appuient sur la croissance de Bi sur la surface de Si(111). Ce travail ouvre la voie de l'utilisation d'un substrat alternatif pour la croissance non seulement des monocristaux, mais aussi des alliages, comme, par exemple, des isolants topologiques à base de bismuth. Nous avons montré que sur le substrat de Bi/InAs(111)-A un monocristal de Sb peut être obtenu.

Au contraire, la face d'InAs(111)-B montre une croissance en îlots et un monocristal n'est obtenu que pour des films d'au moins de 50 MC de Bi.

Pour la même face, A ou B, des différences de croissance plus subtiles ont été identifiées entre la préparation par bombardement/recuit et par épitaxie.

Les surfaces propres InAs(111)A et InAs(111)B montrent une courbure de bande qui résulte en la formation d'une couche d'accumulation d'électrons. En déposant Bi sur ces surfaces, la couche d'accumulation est préservée, et même amplifiée. La couche d'accumulation se traduit par un confinement quantique des électrons, comme le montre la photoémission résolue en angle.

BIBLIOGRAPHIE

- [**Ahola-Tuomi08**] M. Ahola-Tuomi, P. Laukkanen, M. P. J. Punkkinen, R. E. Perälä, I. J. Väyrynen, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 011926.
- [**Ahola-Tuomi11**] M. Ahola-Tuomi, M. P. J. Punkkinen, P. Laukkanen, M. Kuzmin, J. Lang, K. Schulte, A. Pietzsch, R. E. Perälä, N. Räsänen, I. J. Väyrynen, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 245401.
- [**Alzahrani09**] A. Z. AlZahrani, G. P. Srivastava, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 053713.
- [**Anderson94**] R. Anderson, *Studies in the History and Philosophy of Science* **25** (1994) 577.
- [**Andersson96**] C. B. M. Andersson, U. O. Karlsson, M. C. Håkansson, L. Ö. Olsson, L. Ilver, J. Kanski, P.-O. Nilsson, *Surf. Sci.* **347** (1996) 199.
- [**Andersson96a**] C. B. M. Andersson, U. O. Karlsson, M. C. Håkansson, L. Ö. Olsson, L. Ilver, P.-O. Nilsson, J. Kanski, P. E. S. Persson, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 1833.
- [**Ast01**] C. R. Ast, C. R. and H. Höchst, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 177602.
- [**Ast02**] C. R. Ast, H. Höchst, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 125103.
- [**Ast03a**] C. R. Ast, H. Höchst, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 113102 .
- [**Ast03b**] C. R. Ast, H. Höchst, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 016403.
- [**Ast04**] C. R. Ast, H. Höchst, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 245122
- [**Auger25**] P. Auger, *J. Physique Radium* **6** (1925) 205.
- [**Auger75**] P. Auger, *Surf. Sci.* **47** (1975) 1.
- [**Aureli05**] I. Aureli, V. Corradini, C. Mariani, E. Placidi, F. Larciprete, A. Balzarotti, *Surf. Sci.* **576** (2005) 123.
- [**Bate67**] R. T. Bate, N. G. Einspruch, *Phys. Rev.* **153** (1967) 796.
- [**Bauer94**] E. Bauer, *Rep. Prog. Phys.* **57** (1994) 895.
- [**Berggren81**] K. F. Berggren, B. E. Sernelius, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 1971.
- [**Berglund64**] C. N. Berglund, W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136** (1964) A1030.
- [**Bernevig06a**] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, S.-C. Zhang, *Science* **314** (2006) 175
- [**Bernevig06b**] B. A. Bernevig, S.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 106802.
- [**Bertness88**] K. A. Bertness, J. J. Yeh, D. J. Friedman, P. H. Mahowald, A. K. Wahi, T. Kendelewicz, I. Lindau, W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 5406.
- [**Bian12**] G. Bian et al., *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 176401.
- [**Bianchi10**] M. Bianchi et al., *Nat. Comm.* **1** (2010) 128.
- [**Bilodeau01**] R. C. Bilodeau and H. K. Haugen *Phys. Rev. A* **64** (2001) 024501.
- [**Black03**] M. R. Black, P. L. Hagelstein, S. B. Cronin, Y. M. Lin, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 235417.
- [**Briggs03**] D. Briggs, Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, edited by D. Briggs and J. T. Grant, *IM Publication* (2003).
- [**Brundle75**] C. R. Brundle, *Surf. Sci.* **48** (1975) 99.
- [**Burggraf76**] C. Burggraf, B. Carrière, S. Goldsztaub, *Revue de Physique Appliquée* **11** (1976) 13.
- [**Cao13**] Yue Cao, J. A. Waugh, X.-W. Zhang, J.-W. Luo, Q. Wang, T. J. Reber, S. K. Mo, Z. Xu, A. Yang, J. Schneeloch, G. Gu, M. Brahlek, N. Bansal, S. Oh, A. Zunger, D. S. Dessau, *Nature Physics*, **10** (2013) 1038.
- [**Chelikowsky76**] J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **14** (1976) 556.
- [**Chung70**] M. F. Chung, L. H. Jenkins, *Surf. Sci.* **22** (1970) 479.
- [**Colakerol06**] L. Colakerol et al., *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 237601.

- [Corcoran10] C. J. Corcoran, H. Tavassol, M. A. Rigsby, P. S. Bagus, and A. Wieckowski, *J. Power Sources* **195** (2010) 7856.
- [Cucka62] P. Cucka, C. S. Barrett, *Acta Cryst.* **15** (1962) 865.
- [Davis76] L. E. Davis, N. C. McDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Physical Electronics Industries, Eden Prairie, Minnesota, 2nd edition, 1976).
- [De Padova01] P. De Padova *et al.*, *Surf. Sci.* **482-485** (2001) 587.
- [De Padova03a] P. De Padova, P. Perfetti, C. Quaresima, C. Richter, O. Heckmann, M. Zerrouki, R.L. Johnson, K. Hricovini, *Surf. Sci.* **532-535** (2003) 837.
- [De Padova03b] P. De Padova, P. Perfetti, C. Quaresima, C. Richter, O. Heckmann, M. Zerrouki, V. Ilakovac, K. Hricovini, *Surf. Sci.* **212** (2003) 10.
- [Einstein05] A. Einstein, *Ann. Phys.* **17** (1905) 132.
- [Feibelman74] P. J. Feibelman, D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **10**, 4932 (1974).
- [Fowler66] A. B. Fowler, F. F. Fang, W. E. Howard, P. J. Stiles, *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966) 901.
- [Gaillard05] S. Gaillard, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon (2005).
- [Gallo62] C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar, P. H. Sutter, *J. Appl. Phys.* **34** (1962) 144.
- [Ghaffour11] M. Ghaffour *et al.*, *Materials Sciences and Applications* **2** (2011) 421.
- [Gonze90] X. Gonze, J.-P. Michenaud, J.-P. Vigneron, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 11827.
- [Grishin05] M.A. Grishin *et al.*, *Surf. Sci.* **574** (2005) 89.
- [Håkansson97] M. C. Håkansson, L. S. O. Johansson, C. B. M. Andersson, U. O. Karlsson, L. Ö. Olsson, J. Kanski, L. Ilver, P. O. Nilsson, *Surf. Sci.* **374** (1997) 73.
- [Haldane88] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2015.
- [Hasan10] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82** (2010) 3045.
- [Hasegawa02] S. Hasegawa, F. Grey, *Surf. Sci.* **500** (2002) 84.
- [Hengsberger00] M. Hengsberger, P. Segovia, M. Garnier, D. Purdie, Y. Baer, *Eur. Phys. J. B* **17** (2000) 603.
- [Hilner10] E. Hilner, E. Lundgren, A. Mikkelsen, *Surf. Sci.* **604** (2010) 354.
- [Hirahara06] T. Hirahara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 146803.
- [Hirahara07a] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 035422.
- [Hirahara07b] T. Hirahara, K. Miyamoto, I. Matsuda, T. Kadono, A. Kimura, T. Nagao, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 153305.
- [Hofmann05] Ph. Hofmann, J. E. Gayone, G. Bihlmayer, Y. M. Koroteev, E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 195413.
- [Hofmann06] Ph. Hofmann, *Prog. Surf. Sci.* **81** (2006) 191.
- [Hsieh08] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, M. Z. Hasan, *Nature* **452** (2008) 970.
- [Hsieh09] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C. L. Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Science* **323** (2009) 919.
- [Huang13] Huang *et al.*, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 165301.
- [Hüfner05] S. Hüfner, S. Schmidt, F. Reinert, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **547** (2005) 8.
- [Hüfner07] S. Hüfner (ed.), *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy, Lecture Notes in Physics*, Ch. 2, Springer, 2007.
- [Isaacson69] R. T. Isaacson, G. A. Williams, *Phys. Rev.* **185** (1969) 682.
- [Jezequel86] G. Jezequel, Y. Petroff, R. Pinchaux, F. Yndurain, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 4352.
- [Jezequel97] G. Jezequel, J. Thomas, I. Pollini, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6620.

- [Jona67] F. Jona, *Surf. Sci.* **8** (1967) 57.
- [Juarez-Reyes01] A. Juarez-Reyes, Some basic principles of synchrotron radiation, AMLM group, (2001).
- [Kane05a] C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 146802.
- [King10] P. D. C. King, T. D. Veal, C. F. McConville, J. Zuniga-Perez, V. Muñoz-Sanjosé, M. Hopkinson, E. D. L. Rienks, M. Fuglsang Jensen, Ph. Hofmann, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 256803.
- [Klitzing80] K. V. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 494.
- [Koroteev04] Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, Ph. Hofmann, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 046403.
- [Koroteev08] Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, S. Blügel, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 045428.
- [Kumpf01] C. Kumpf, D. Smilgies, E. Landemark, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, O. Bunk, J. H. Zeysing, Y. Su, R. L. Johnson, L. Cao, J. Zegenhagen, B. O. Fimland, L. D. Marks, D. Ellis, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 075307.
- C. Kumpf, L.D. Marks, D. Ellis, D. Smilgies, E. Landemark, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, J. Zegenhagen, O. Bunk, J. H. Zeysing, Y. Su, R. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 3586.
- [Laukkanen05a] P. Laukkanen *et al.*, *Surf. Sci.* **598** (2005) L361.
- [Laukkanen05b] P. Laukkanen, M. Kuzmin, R. E. Perälä, M. Ahola, S. Mattila, I. J. Väyrynen, J. Sadowski, J. Konttinen, T. Jouhti, C. S. Peng, M. Saarinen, M. Pessa, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 045321.
- [Laukkanen06] P. Laukkanen, J. Pakarinen, M. Ahola-Tuomi, M. Kuzmin, R. E. Perälä, I. J. Väyrynen, A. Tukiainen, J. Konttinen, V. Rimpiläinen, M. Pessa, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 155302.
- [Laukkanen07] P. Laukkanen *et al.*, *Appl. Phys. Letters* **90** (2007) 082101.
- [Laukkanen08] P. Laukkanen, M. P. J. Punkkinen, H.-P. Komsa, M. Ahola-Tuomi, K. Kokko, M. Kuzmin, J. Adell, J. Sadowski, R. E. Perälä, M. Ropo, T. T. Rantala, I. J. Väyrynen, M. Pessa, L. Vitos, J. Koll'ar, S. Mirbt, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 086101
- [Layet98] J. M. Layet, M. Carrere, H. J. Kim, R. L. Johnson, R. Belkhou, V. Zhilin, V. Yu. Aristov, G. Le Lay, *Surf. Sci.* **724** (1998) 402.
- [Li13] Li Jie, Peng Wei, Chen Ke, Wang Ping, Chu HaiFeng, Chen YingFei, Zhng DongNing, *Science CHINA, Physics, Mechanics & Astronomy* **56** (2013) 12.
- [Lindau74] I. Lindau, W. E. Spicer, *J. Electron.Spectrosc. Relat. Phenom.* **3** (1974) 409.
- [Linhart12] M. Linhart, *Electron accumulation and doping in InN and InGaN alloys*, PhD thesis, University of Warwick, 2012.
- [Liu95] Y. Liu, R. E. Allen, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 1566 .
- [Lu03] H. Lu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1736.
- [Lüth98] H. Lüth, *Solid State Interfaces and Thin films* (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [Lüth10] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films, Fifth edition* (Springer, Berlin, 2010).
- [Mankefors99] S. Mankefors, P.-O. Nilsson, J. Kanski, *Surf. Sci.* **443** (1999) L1049.
- [Mans05] A. Mans, Electronic structure and lattice relaxations in quantum confined Pb films. *PhD thesis, Technical University Delft*, 2005.
- [McGill77] J. F. McGill *et al.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** (1977) 3445.
- [McGinley99] C. McGinley *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **152** (1999) 169.
- [McGinley00] C. McGinley *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **158** (2000) 292.
- [Miwa03] R. H. Miwa, R. Miott, A. C. Ferraz, *Surf. Sci.* **542** (2003) 101.
- [Mönch01] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer, Berlin, 2001).
- [Mönig05] H. Mönig, J. Sun, M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. Wells, E. V. Chulkov, K. Pohl, Ph. Hofmann, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 085410.

- [Moore49] C. E. Moore, Atomic Energy Levels (National Bureau of Standards, Washington, DC, 1949).
- [Murakami06] S. Murakami, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 236805.
- [Nagao04] T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, T. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 105501.
- [Ohtsubo13] Y. Ohtsubo *et al.*, *New Journal of Physics* **15** (2013) 033041.
- [Olsson96a] L. Ö. Olsson, C. B. M. Andersson, M. C. Håkansson, J. Kanski, L. Ilver, U. O. Karlsson, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 3626.
- [Olsson96b] L. Ö. Olsson *et al.*, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 4734.
- [Omaggio93] J. P. Omaggio, J. R. Meyer, C. A. Hoffmann, A. DiVenere, X. J. Yi, C. L. Hou, H. C. Wang, J. B. Ketterson, G. K. Wong, J. P. Heremans, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 11439.
- [Ossicini85] S. Ossicini, R. Memeo, F. Ciccaci, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (1985) 387.
- [Özkaya14] S. Özkaya *et al.*, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 163702.
- [Park94] C. Park, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (1994) 2049.
- [Patthey94] F. Patthey, W.-D. Schneider, H. Micklitz, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 11293.
- [Pauling39] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Chap 2. (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1939).
- [Powell74] C. J. Powell, *Surf. Sci.* **44** (1974) 29.
- [Punkkinen08] M. P. J. Punkkinen *et al.*, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 195304.
- [Qi11] X.-L. Qi, S.-C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.* **83** (2011) 1057.
- [Ramanathan55] K. G. Ramanathan, T. M. Srinivasan, *Phys. Rev.* **99** (1955) 442.
- [Rothe13] S. Rothe *et al.*, *Nature Commun.* **4** (2013) 1835.
- [Seah79] M. Seah, W. Dench, *Surf. Interf. Anal.* **1** (1979) 2.
- [Shirley72] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4709.
- [Spicer58] W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **112** (1958) 114.
- [Stampfl00] C. Stampfl *et al.*, *Phys. Rev. B* **61** (2000) R7846.
- [Stöhr00] J. Stöhr, S. Anders, *IBM Journal of Research and Development* **44** (2000) 535.
- [Sugawara06] K. Sugawara, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, M. Arai, T. Sasaki, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 046411.
- [Sun10] J. Sun, J. Wang, J. Wells, Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Ph. Hofmann, K. Pohl, *New Journal of Physics* **12** (2010) 063016.
- [Szamota-Leandersson03] K. Szamota-Leandersson, M. Göthelid, O. Tjernberg, U. O. Karlsson, *Appl. Surf. Sci.* **212-213** (2003) 589.
- [Szamota-Leandersson06] K. Szamota-Leandersson, M. Göthelid, M. Leandersson, U. O. Karlsson, *Appl. Surf. Sci.* **525** (2006) 5267.
- [Szamota-Leandersson06b] K. Szamota-Leandersson, M. Göthelid, J. Kanski, L. Ilver, G. Le Lay, U. O. Karlsson, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 205406.
- [Szamota-Leandersson07] K. Szamota-Leandersson, R. Bugoi, M. Göthelid, G. Le Lay, J. Kanski, U. O. Karlsson, *Surf. Sci.* **601** (2007) 3246.
- [Szamota-Leandersson09] K. Szamota-Leandersson, M. Leandersson, P. Palmgren, M. Göthelid, U. O. Karlsson, *Surf. Sci.* **603** (2009) 190.
- [Szamota-Leandersson11] K. Szamota-Leandersson, M. Leandersson, M. Göthelid, U. O. Karlsson, *Surf. Sci.* **605** (2011) 12-17.
- [Taguchi05] A. Taguchi, *J. Cryst. Growth* **278** (2005) 468.
- [Taguchi06] A. Taguchi, K. Kanisawa, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 5263.
- [Tamm32] T. I. Tamm, *Physikalische Zeitschrift der Sowietunion* **1** (1932) 733.

- [**Tanaka99a**] A. Tanaka, M. Hatano, K. Takahashi, H. Sasaki, S. Suzuki, S. Sato, *Surf. Sci.* **433–435** (1999) 647.
- [**Tanaka99b**] A. Tanaka, M. Hatano, K. Takahashi, H. Sasaki, S. Suzuki, S. Sato, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1786.
- [**Tereshchenko09**] O. E. Tereshchenko *et al.*, *Surf. Sci.* **603** (2009) 518.
- [**Tersoff84**] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 465.
- [**Thiry80**] P. Thiry, Thèse d'Etat Paris (1980).
- [**Tong84**] S.Y. Tong, G. Xu, W.N. Mei, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1693.
- [**Tsui70**] D.C. Tsui, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 303.
- [**Tsui73**] D.C. Tsui, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 2657.
- [**Varekamp96**] P. R. Varekamp, M. C. Håkansson, J. Kanski, M. Björkqvist, M. Göthelid, B. J. Kowalski, Z. Q. He, D. K. Shuh, J. A. Yarmoff, U. O. Karlsson, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 2114.
- [**Veal06**] T. D. Veal, L. F. J. Piper, M. R. Phillips, M. H. Zareie, H. Lu, W. J. Schaff, C. F. McConville, *Phys. Status Solidi A* **203** (2006) 85.
- [**Veal07**] T. D. Veal, L. F. J. Piper, M. R. Phillips, M. H. Zareie, H. Lu, W. J. Schaff, and C. F. McConville, *Phys. Stat. Sol. A* **204** (2007) 536.
- [**Verma01**] P. Verma, K. Oe, M. Yamada, H. Harima, M. Herms, G. Imer, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 1657.
- [**Walter 09**] C. W. Walter, C. W. N. D. Gibson, R. L. Field, A. P. Snedden, J. Z. Shapiro, C. M. Janczak, D. Hanstorp, *Phys. Rev. A* **80** (2009) 014501.
- [**Walter10**] C. W. Walter, N. D. Gibson, D. J. Carman, Y.-G. Li Y.-G., D. J. Matyas, *Phys. Rev. A* **82** (2010) 032507.
- [**Wang00**] W. K. Wang, S. R. Qiu, B. Corbitt, S. T. Riggs, J. A. Yarmoff, *Surf. Sci.* **462** (2000) 211.
- [**Wells06**] J. Wells, A combined study of the electronic structure and transport properties of surfaces, PhD thesis, *Aarhus Universitet*, 2006 (2006).
- [**Xia09**] Y. Xia Y. *et al.*, *Nature Phys.* **5** (2009) 398 .
- [**Yamaguchi97**] H. Yamaguchi *et al.*, *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 1337.
- [**Zab07**] V. B. Zabolotnyy, Investigation of Renormalization Effects in High Temperature Cuprate Superconductors, *PhD thesis, Institute for Solid Research (IFW), Dresden*, 2007.
- [**Zhang10**] Yi Zhang *et al.*, *Nature Physics* **6** (2010) 584.
- [**Zöllner86**] J.-P. Zöllner, H. Übensee, G. Paasch, T. Fiedler, G. Gobsch, *Phys. Stat. Sol. B* **134** (1986) 837.